



# Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates : applications à l'électro-catalyse

Loic Parent

## ► To cite this version:

Loic Parent. Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates : applications à l'électro-catalyse. Catalyse. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLV010 . tel-01285994

**HAL Id: tel-01285994**

**<https://theses.hal.science/tel-01285994>**

Submitted on 10 Mar 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2015SACLV010

THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY,  
préparée à l'Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines

ÉCOLE DOCTORALE N°571  
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes  
Spécialité de doctorat : Chimie

Par

**M. Loïc PARENT**

Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de  
polyoxométallates : applications à l'électro-catalyse

**Thèse présentée et soutenue à Versailles, le 23 Octobre 2015 :**

**Composition du Jury :**

Pr. L. Ruhlmann  
Pr. C. Debiemme-Chouvy  
Dr. A.-M. Goncalves  
Pr. E. Cadot  
Dr. I. Mbomekallé

Université de Strasbourg  
Université Pierre et Marie Curie  
UVSQ  
UVSQ  
Université Paris-Sud, CNRS

Rapporteur (Président)  
Rapporteur  
Examinatrice  
Co-directeur de thèse  
Co-directeur de thèse





## Remerciements

Je remercie avant tout les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ces travaux, Mme Catherine Debiemme-Chouvy, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, et M. Laurent Ruhlmann, Professeur à l'Université de Strasbourg, en leur qualité de rapporteurs, ainsi que Mme Anne-Marie Goncalves, Maître de Conférences à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines en qualité d'examineur.

Je tiens à remercier le Professeur Emmanuel Cadot pour m'avoir accueilli au sein du groupe Solides Moléculaires et pour les conseils avisés qu'il m'a donnés notamment pendant la rédaction de ce manuscrit. Je remercie l'ensemble de l'équipe SOMO pour avoir toujours été prêt à répondre aux moindres de mes questions : Nathalie, Corinne, Catherine, Olivier, Eddy, Sébastien, Pierre et Anne. Une petite touche personnelle pour M. Marc Lepeltier pour sa culture cinématographique indéniable, le désormais Docteur Guillaume Rousseau et François-Joseph (alias tonton et tata) pour les pauses clopes parfois fort nombreuses... Nancy Watfa, toujours joyeuse et bavarde, pour les rudiments du libanais et Ali Saad pour son humour parfois douteux et ses petites astuces de paillasse.

Mes plus chers remerciements vont à M. Israël Martyr Mbomekallé, chargé de recherche CNRS à l'Université Paris-Sud. Il m'a tout appris en électrochimie, en échange je lui ai tout appris en informatique... Je dois avouer que pour un premier doctorant, il n'a pas été gâté (comme on dit souvent, on garde le meilleur pour la fin, à croire qu'on a le pire pour le début ;) ) mais il a su garder le sourire et être toujours présent et disponible. Patient, drôle, serein, je n'ai que trop de qualificatifs à son sujet, bref un grand MERCI à toi Chef !

J'en profite pour remercier également l'ensemble du groupe EPEC du Laboratoire Chimie Physique de l'Université Paris-Sud, dirigé par le professeur Pedro De Oliveira, grand homme plein de bonté, pour m'avoir si gentiment accueilli afin de pouvoir continuer mes travaux de thèse ; Lucie, toujours gentille et prête à rendre service (sauf quand le matériel disparaît...) et pleine de bons conseils, Charyle, Floriant et Martin pour avoir supporté mes blagues racistes, ainsi que les différents stagiaires qui sont passés par le laboratoire et en particulier Eya pour son sourire quotidien.

Plusieurs résultats ont été obtenus par collaboration avec différentes universités, et je tiens donc à remercier Mme Neus Vilà, Maître de Conférences à l'Université Lorraine pour les clichés de



TEM et les analyses XPS, ainsi que M. Xavier López, Chercheur à Universitat Rovira i Virgili de Tarragone, Espagne, pour les calculs de DFT.

Enfin, je tiens aussi à remercier les gitans forains et les raclures de bidet d'avoir aligner leurs fions avec les astres pour m'avoir soutenu pendant cette thèse sans oublier l'hokuto de cuisine, PLEUREPASTATA !

## Publications (au 28.07.15)

Les travaux réalisés durant cette thèse ont permis la publication des articles listés ci-dessous.

1. Saad, A.; Rousseau, G.; El Moll, H.; Oms, O.; Mialane, P.; Marrot, J.; Parent, L.; Mbomekallé, I. M.; Dessapt, R.; Dolbecq, A. "Molybdenum Bisphosphonates with Cr(III) or Mn(III) Ions", *J. Clust. Sci.* **2014**, 25, 795-809.
2. Parent, L.; Aparicio, P. A.; De Oliveira, P.; Teillout, A.-L.; Poblet, J. M.; López, X.; Mbomekallé, I. M. "Effect of Electron (De)localization and Pairing in the Electrochemistry of Polyoxometalates: Study of Wells-Dawson Molybdotungstophosphate Dervatives", *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 5941-5949.
3. Parent, L.; Teillout, A.-L.; De Oliveira, P.; Dolbecq, A.; Haouas, M.; Cadot, E.; Mbomekallé, I. M. "Synthesis and Characterisation of the Europium (III) Dimolybdo-eneatungsto-silicate Dimer,  $[\text{Eu}(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39})_2]^{13-}$ ", *Inorganics* **2015**, 3, 341-354.

## Abréviations

<b>CE</b>	<i>Copper Electrode</i> – électrode de cuivre
<b>CPC</b>	Coulométrie à potentiel contrôlé
<b>CV</b>	Cyclovoltammogramme
<b>DFT</b>	<i>Density functional theory</i>
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>EPG</b>	Electrode de carbone pyrolytique
<b>FFT</b>	<i>Fast fourier transform</i>
<b>GC</b>	<i>Glassy Carbon</i> – carbone vitreux
<b>HER</b>	<i>Hydrogen evolution reaction</i>
<b>HRTEM</b>	Microscopie électronique en transmission à haute résolution
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>MOF</b>	<i>Metal organic framework</i>
<b>NP</b>	Nanoparticule
<b>ORR</b>	<i>Oxygen reduction reaction</i>
<b>POM</b>	Polyoxométallate
<b>RE</b>	Energie de réduction
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>RSD</b>	<i>Relative standard deviation</i>
<b>SCE</b>	Electrode au calomel saturé
<b>SPB</b>	<i>Surface plasmon band</i>
<b>TEM</b>	Microscopie électronique en transmission
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>XPS</b>	Spectrométrie photoélectronique X

# SOMMAIRE

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I – Repères bibliographiques .....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. Présentation générale des polyoxométallates .....</b>	<b>7</b>
I.1.1. Définitions .....	7
I.1.2. Les polyoxométallates et leurs architectures .....	8
I.1.2.a. Les polyoxométallates de type Keggin.....	10
I.1.2.b. Les polyoxométallates de type Dawson.....	13
I.1.3. Les polyoxométallates substitués et hybrides .....	15
I.1.3.a. Polyoxométallates substitués par des éléments des blocs d, p et f .....	16
I.1.3.b. Polyoxométallates hybrides incorporant une fonction organique .....	20
I.1.3.c. Autres systèmes mixtes.....	23
<b>I.2. Les polyoxométallates comme précurseurs de synthèse de nano-objets .....</b>	<b>27</b>
I.2.1. Brève introduction sur les nanostructures.....	27
I.2.2. Synthèses de nanoparticules via des polyoxométallates.....	29
I.2.3. Photochimie des polyoxométallates .....	33
I.2.4. Méthodes de caractérisation des systèmes nanométriques .....	35
I.2.5. Applications des matériaux POMs-NPs .....	37
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>42</b>
<b>Liste des figures et des tableaux .....</b>	<b>48</b>
<b>Chapitre II – Synthèses et études électrochimiques des polyoxométallates</b>	<b>51</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>53</b>
<b>II.1. Synthèses et caractérisations physico-chimiques .....</b>	<b>54</b>
II.1.1. $\alpha$ -[P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup> et de ses dérivés lacunaires $\alpha_1$ - et $\alpha_2$ -[P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> ] <sup>10-</sup> , $\alpha$ -[P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> O <sub>56</sub> ] <sup>12-</sup> et $\alpha$ -[H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ] <sup>12-</sup> .....	54
II.1.2. Dérivés substitués de la famille Dawson $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>18-x</sub> M <sub>x</sub> (où M = Mo <sup>VI</sup> ou V <sup>V</sup> et x = 1, 3 ou 6) .....	55
II.1.3. Dérivés molybdiques de la famille Keggin [ $\alpha$ -SiW <sub>12-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup> (x = 1, 2 et 3) .....	57
<b>II.2. Etudes électrochimiques par voltammétrie cyclique et coulométrie à potentiel contrôlé en milieu aqueux (0 &lt; pH &lt; 3) .....</b>	<b>61</b>

II.2.1. Présentation de l'espèce saturée $\alpha$ -[P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup> et de ses dérivés lacunaires $\alpha_1$ - et $\alpha_2$ -[P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> ] <sup>10-</sup> , $\alpha$ -[P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> O <sub>56</sub> ] <sup>12-</sup> et $\alpha$ -[H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ] <sup>12-</sup> .....	61
II.2.1.a. $\alpha$ -[P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup> , $\alpha_1$ - et $\alpha_2$ -[P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> ] <sup>10-</sup> .....	61
II.2.1.b. $\alpha$ -[P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> O <sub>56</sub> ] <sup>12-</sup> et $\alpha$ -[H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ] <sup>12-</sup> .....	63
II.2.2. Présentation des espèces substituées $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>18-x</sub> M <sub>x</sub> (où M = Mo <sup>VI</sup> ou V <sup>V</sup> et x = 1, 3 ou 6) .....	64
II.2.2.a. $\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> M .....	64
II.2.2.b. Comparaison entre les isomères $\alpha_1$ - et $\alpha_2$ - .....	68
II.2.2.c. $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> M <sub>3</sub> .....	69
II.2.2.d. $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> M <sub>6</sub> .....	72
II.2.2.e. Comparaisons des espèces lacunaires avec les dérivés substitués.....	74
II.2.3. Calculs théoriques par DFT .....	75
II.2.3.a. $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> , $\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo, $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> et $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> .....	76
II.2.3.b. $\alpha_1$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo et $\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo.....	77
II.2.4. Dérivés molybdiques de la famille Keggin $\alpha$ -SiW <sub>12-x</sub> Mo <sub>x</sub> (x = 1, 2 et 3) et dimère ( $\alpha$ -SiW <sub>9</sub> Mo <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Eu .....	79
II.2.4.a. $\alpha$ -SiW <sub>12-x</sub> Mo <sub>x</sub> (x = 1, 2 et 3) .....	79
II.2.4.b. Dimère Eu( $\alpha$ -SiW <sub>9</sub> Mo <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	83
<b>Conclusion .....</b>	<b>89</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>90</b>
<b>Liste des figures et des tableaux .....</b>	<b>92</b>
 <b>Chapitre III – Synthèse et caractérisations de nanoparticules métalliques</b>	<b>95</b>
 <b>Introduction.....</b>	<b>97</b>
 <b>III.1. Etudes UV – visible des polyoxométallates .....</b>	<b>98</b>
III.1.1. Etude des états de réduction de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> M <sub>3</sub> (M = Mo et V) par spectroélectrochimie..	98
III.1.2. Irradiation des POMs dans le domaine du visible ( $\lambda \geq 400$ nm).....	100
III.1.2.a. Comparaison entre photo-réduction et électro-réduction.....	100
III.1.2.b. Influence de la puissance de la lampe d'irradiation.....	101
III.1.2.c. Influence de la concentration en isopropanol.....	102
 <b>III.2. Synthèse de nanoparticules métalliques par irradiation .....</b>	<b>106</b>
III.2.1. Synthèse de nanoparticules de palladium en milieu sulfate de sodium.....	107
III.2.2. Synthèse de nanoparticules de palladium dans l'eau « pure ».....	110
III.2.2.a. Irradiation en présence de l'espèce molybdique .....	110

III.2.2.b. Irradiation en présence de l'espèce vanadique.....	114
<b>III.3. Caractérisation physico-chimiques des nanoparticules de palladium obtenues par irradiation.....</b>	<b>115</b>
III.3.1. Microscopie électronique en transmission.....	115
III.3.2. Spectroscopie photoélectronique X.....	120
III.3.3. Diffraction des rayons X.....	122
<b>Conclusion .....</b>	<b>123</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>125</b>
<b>Liste des figures et des tableaux .....</b>	<b>126</b>
 <b>Chapitre IV – Caractérisation électrochimique et propriétés électro-catalytiques des nanoparticules de palladium et des matériaux hybrides POMs/NPs .....</b>	 <b>129</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>131</b>
<b>IV.1. Caractérisation à l'état solide .....</b>	<b>132</b>
IV.1.1. Modifications d'électrodes par les POMs.....	132
IV.1.2. Modifications d'électrodes par les nanoparticules de palladium .....	136
IV.1.2.a. Caractérisation.....	136
IV.1.2.b. Etude en fonction du pH .....	137
IV.1.2.c. Nanoparticules de palladiums dispersés dans la poudre noire de carbone .....	139
IV.1.3. Modifications d'électrodes par les matériaux hybrides POM/NPs .....	140
<b>IV.2. Propriétés électro-catalytiques des matériaux .....</b>	<b>141</b>
<b>IV.3. Dépôt électrolytique de films de cuivre et de palladium sur GC .....</b>	<b>143</b>
IV.3.1. Présentation du précurseur de cuivre.....	143
IV.3.2. Formation et caractérisation électrochimique des dépôts .....	145
IV.3.3. Propriétés électro-catalytiques des électrodes GC-Cu et GC-Cu-Pd.....	146
<b>IV.4. Electrode de cuivre et dépôt électrolytique de palladium.....</b>	<b>149</b>
IV.4.1. Réduction des ions nitrate par voltammétrie cyclique.....	149
IV.4.2. Etude de la sensibilité de l'électrode CE-Pd.....	150
<b>Conclusion .....</b>	<b>153</b>

<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>155</b>
<b>Liste des figures et des tableaux .....</b>	<b>157</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>161</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>165</b>

# INTRODUCTION GENERALE





## Introduction générale

D'un côté, les polyoxométallates (POMs), souvent considérés comme des oxydes moléculaires solubles, sont des espèces moléculaires discrètes se situant entre l'ion métallate et l'oxyde infini. Cette famille de composés est de plus en plus étudiée pour ses multiples propriétés, allant de la catalyse à la médecine, en passant par la séparation et le stockage des déchets nucléaires. Les POMs sont notamment utilisés pour la synthèse de nanoparticules métalliques. En effet, ils vont à la fois jouer le rôle de réducteur mais aussi de surfactant.

De l'autre côté, les nanomatériaux constituent un champ de recherche en pleine effervescence depuis les 20 dernières années, ils sont fortement utilisés pour leurs propriétés catalytiques et sont aujourd'hui « malléables » à souhait pour des applications de plus en plus précises ; leur taille, leur forme, leur dimension (0D, 1D,...) sont autant de paramètres qui peuvent être contrôlés. De plus, les métaux nobles ont prouvé leur efficacité dans les applications en relation avec les énergies propres, à savoir la production d'hydrogène par réduction des protons, la réduction de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène ou encore dans l'oxydation des alcools.

L'association contrôlée de ces deux composantes (le polyoxométallate et la nanoparticule) pourrait alors conduire à un effet synergique pour une application précise : la réduction des ions nitrate ou du dioxygène. En effet, les nitrates, qu'ils soient d'origine agricole, urbaine ou industrielle, sont désormais reconnus comme polluants, lorsqu'ils dépassent un certain seuil fixé par l'OMS.

Le premier chapitre sera consacré à un rappel bibliographique afin de présenter dans un premier temps les différentes familles de polyoxométallates et leur diversité structurale, et dans un second temps, l'utilisation de ses polyoxométallates pour la synthèse de nanoparticules, leurs différents moyens de caractérisation et leurs applications.

Le second chapitre sera l'objet de la synthèse et l'étude électrochimique de différents POMs des familles Dawson et Keggin substitués par des centres molybdiques et/ou vanadiques afin de déterminer les différents mécanismes électroniques ayant lieu au sein de leur structure. L'étude expérimentale a été complétée par une étude théorique par DFT.

Le troisième chapitre abordera la synthèse de nanoparticules métalliques par irradiation dans le visible de différents POMs. Une grosse partie sera consacrée à l'étude de ces synthèses par spectroscopie UV – visible mais d'autres techniques typiques de l'étude des systèmes nanométriques seront également utilisées.

## Introduction générale

Enfin, le quatrième et dernier chapitre traitera de l'étude électrochimique de ces nanoparticules, ainsi que de celle de matériaux hybrides POMs/NPs. Leur pouvoir électro-catalytique, vis-à-vis de la réduction des ions nitrate et la réduction du dioxygène, sera évalué. Enfin ces études seront complétées par la formation d'électrodes modifiées par dépôt électrolytique de centres métalliques (cuivre et palladium) qui seront étudiées pour la réduction des ions nitrate.

# CHAPITRE I

## REPERES BIBLIOGRAPHIQUES



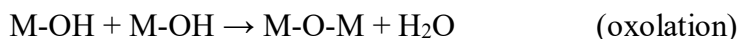
## Chapitre I - Repères bibliographiques

### I.1. Présentation générale des polyoxométallates

#### I.1.1. Définitions

Les polyoxométallates (POMs) sont des entités polynucléaires résultant de la connexion de polyèdres  $[\text{MO}_y]^{n-}$  où M est un centre métallique. Les POMs représentent des espèces intermédiaires entre l'ion métallate basique mononucléaire  $[\text{MO}_4]^{n-}$  libre en solution et l'oxyde métallique  $\text{MO}_x$  solide.<sup>1</sup> D'une façon générale, on les obtient par polycondensation de la forme monomère  $[\text{MO}_4]^{n-}$  en milieu acide. On distingue deux grandes familles de POMs : les isopolyoxométallates de formule générale  $[\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$  dans lesquels on retrouve un seul élément métallique M, généralement à son plus haut degré d'oxydation (où, majoritairement,  $\text{M} = \text{W}^{\text{VI/V}}, \text{Mo}^{\text{VI/V}}, \text{V}^{\text{VI/V}}$ ), et les hétéropolyoxométallates. Dans cette seconde famille, les entités métallates  $\{\text{MO}_y\}$  s'arrangent autour d'un élément de nature différente, l'hétéroélément X, qui se retrouve, à son tour, dans une cage formée par des atomes d'oxygène dont le nombre peut varier entre 3 et 6. Les éléments les plus utilisés sont le silicium, le phosphore, le bore ou l'arsenic même si de plus en plus d'autres éléments sont utilisés. En règle générale, les POMs sont chargés négativement, toutefois il existe des entités structurales pouvant être neutres voire cationiques.<sup>2,3</sup>

La formation des polyoxométallates résulte de processus de condensation conduisant à la création de pont oxo et hydroxo entre les cations métalliques :<sup>4</sup>



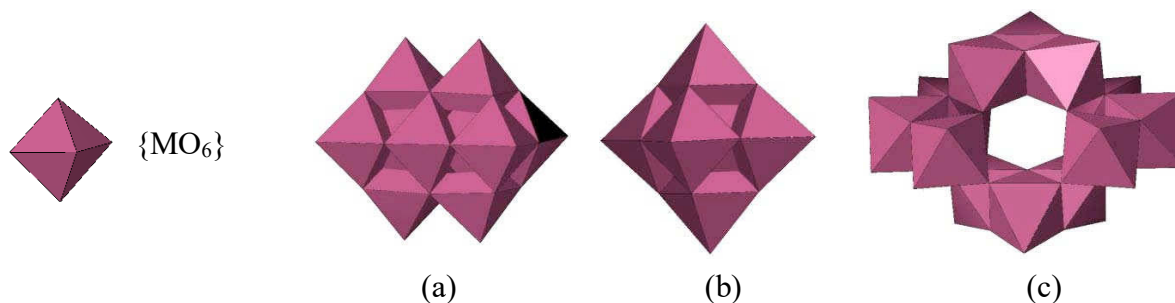
La manière dont les entités vont s'assembler sera fortement dépendante du pH, mais également de la force ionique, la concentration, la stœchiométrie ou encore la température.

La première description d'un POM est attribué à Berzélius, qui a isolé le sel d'ammonium du 12-molybdophosphate  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  en 1826.<sup>5</sup> Toutefois, ce sont les travaux de J. F. Keggin qui ont permis de mettre en évidence sa structure en 1933 par diffraction des rayons X.<sup>6</sup> Depuis, des centaines de structures (probablement des milliers) ont été découvertes grâce notamment aux travaux de Souchay dans la seconde partie du XX<sup>ème</sup> siècle. Ces matériaux offrent un large

panel d'applications : la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène,<sup>7,8</sup> la médecine (activité antitumorale et antirétrovirale),<sup>9,10</sup> le magnétisme moléculaire,<sup>11,12</sup> l'électronique et l'optique,<sup>13</sup> ou encore la séparation des déchets nucléaires.<sup>14</sup>

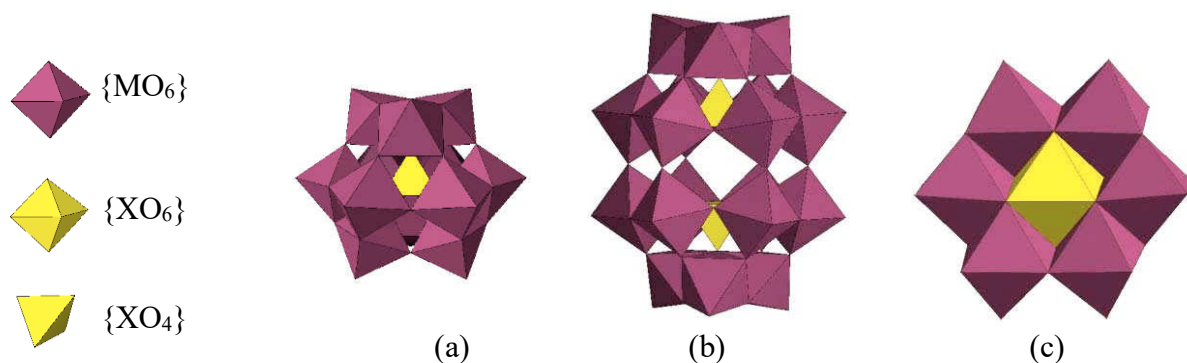
### I.1.2. Les polyoxométallates et leurs architectures

Dans la structure d'un POM, les octaèdres  $\{MO_6\}$  peuvent s'assembler de différentes manières par mise en commun de sommets, d'arêtes ou de face. Toutefois, même si les combinaisons possibles peuvent paraître infinies, un grand nombre de structure de POMs dérivent d'un petit nombre de structure typiques. En ce qui concerne les isopolyanions, assemblage de groupements  $\{MO_6\}$  de nucléarité variable, les POMs de type Lindquist de formule générale  $[M_6O_{19}]^{n-}$ , le décavanadate  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  ou le paratungstate  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$  en sont quelques exemples (figure 1).



**Figure 1 : Représentation polyédrique des isopolyoxométallates : (a)  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , (b)  $[M_6O_{19}]^{n-}$ , (c)  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$**

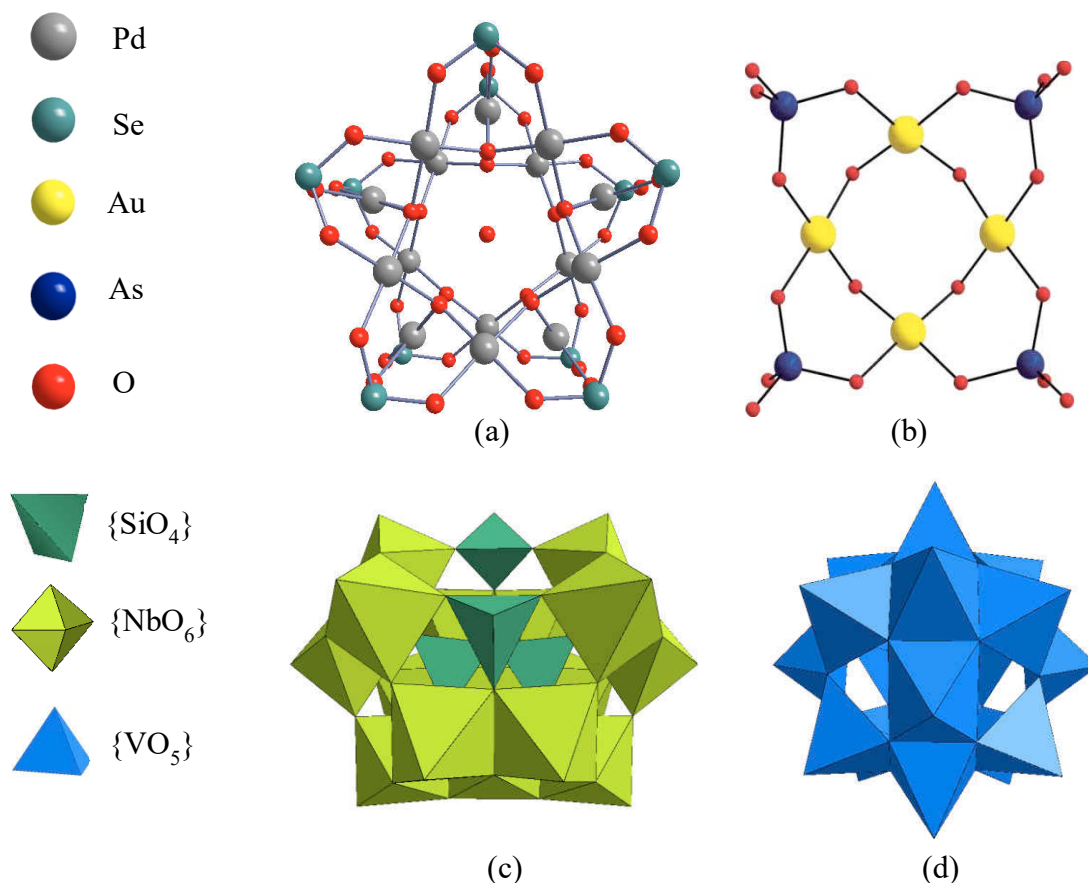
Pour les hétéropolyanions, assemblage de groupements  $\{MO_6\}$  autour d'un hétéroélément X, trois différentes structures sont prédominantes : les POMs de type Keggin  $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ , les POMs de type Dawson  $[X^{n+}_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$  et les POMs de type Anderson  $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$  où M est un métal au degré d'oxydation +VI (figure 2).



**Figure 2 : Représentation polyédrique des hétéropolyoxométallates de type : (a) Keggin, (b) Dawson, (c) Anderson**

Parmi les POMs les plus atypiques, il n'est pas rare d'en trouver à base de métaux nobles qui offrent des structures très originales aux propriétés prometteuses (en catalyse notamment).<sup>15</sup> Les exemples présentés ci-dessous (figure 3) montrent que les structures sont inédites avec un grand nombre d'ions métallates présents. Les polyoxopalladates en sont un bon exemple. Dans le composé  $[\text{Pd}_{15}(\text{SeO}_3)_{10}(\mu_3\text{-O})_{10}]^{10-}$  synthétisés par Lin et al.,<sup>16</sup> la structure peut être décrite comme une cage comportant quinze centres  $\text{Pd}^{2+}$  ainsi qu'une molécule d'eau libre. L'hydrolyse basique de  $\text{HAuCl}_4$  suivi de la condensation mène à la formation des hydroxydes  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$  et qui, mis en présence de  $\text{AsO}_4^{3-}$ , produit le polyoxoaurate  $[\text{Au}_4\text{As}_4\text{O}_{20}]^{8-}$ .<sup>17</sup> Les quatre centres  $\text{Au}^{\text{III}}$  se trouvent en plan carré reliés par quatre ponts oxo et arsénates. Tout comme les polyoxopalladates, les polyoxoniobates présentent également des propriétés intéressantes pour la catalyse. L'exemple du composé  $[(\text{SiOH})_2\text{Si}_2\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{14-}$  de Nyman et al. consiste en l'assemblage de seize octaèdres  $\{\text{NbO}_6\}$  formant des ions de type Keggin incomplets renfermant les quatre tétraèdres  $\{\text{SiO}_4\}$ .<sup>18</sup> Enfin les polyoxovanadates, étudiés depuis les années 1980, montrent des applications intéressantes dans le domaine de la catalyse ou encore du magnétisme. Le complexe  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{X}]^{12-}$  de Müller et al. en est un exemple.<sup>19</sup> Il est constitué d'un cluster à dix-huit polyèdres  $\{\text{VO}_5\}$  (pyramide à base carrée) formant une cage capable d'accueillir un hôte de nature variée ( $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ , halogénure ou nitrite,  $\text{NO}_2^-$ , entre autres).

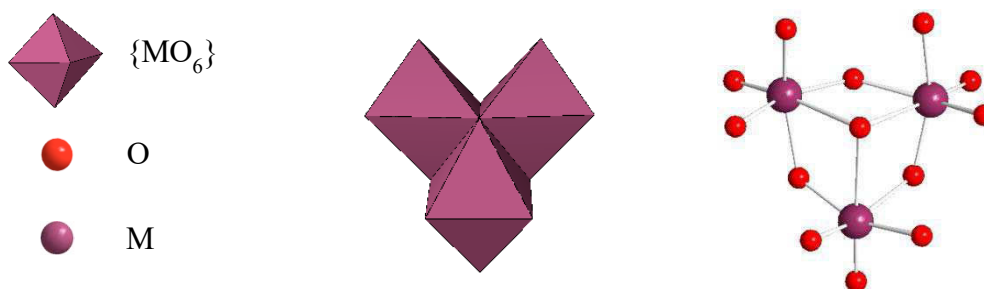




**Figure 3 Représentations de POMs non conventionnels : (a)  $[\text{Pd}_{15}(\text{SeO}_3)_{10}(\mu_3\text{-O})_{10}]^{10-}$ , (b)  $[\text{Au}_4\text{As}_4\text{O}_{20}]^{8-}$ , (c)  $[(\text{SiOH})_2\text{Si}_2\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{14-}$ , (d)  $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{X}]^{12-}$**

#### 1.1.2.a. Les polyoxométallates de type Keggin

La structure Keggin  $\{\text{XM}_{12}\}$  peut être décrite comme l'assemblage de quatre groupements  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$ , appelés triades, autour d'un hétéroélément de type  $\{\text{XO}_4\}$ . Chaque triade est composée de trois groupements  $\{\text{MO}_6\}$  possédant trois arêtes communes, ainsi qu'un atome d'oxygène formant un pont oxo avec le tétraèdre central (figure 4). Les triades sont connectées entre elles par leurs sommets ou leurs arêtes.



**Figure 4 : Représentation polyédrique et éclatée d'une triade  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$**

Cette structure présente plusieurs isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) suivant le mode de connexion de ces quatre triades (figure 5). Les quatre triades de l'isomère  $\alpha$  sont connectées uniquement par leur sommet pour donner une symétrie  $T_d$ . L'isomère  $\beta$  s'obtient par rotation d'une triade de  $\pi/3$  autour d'un axe  $C_3$ . Par rotation successive des autres triades, toujours de  $\pi/3$ , les autres isomères sont obtenus jusqu'à la formation de l'isomère  $\epsilon$  de symétrie  $T_d$ .

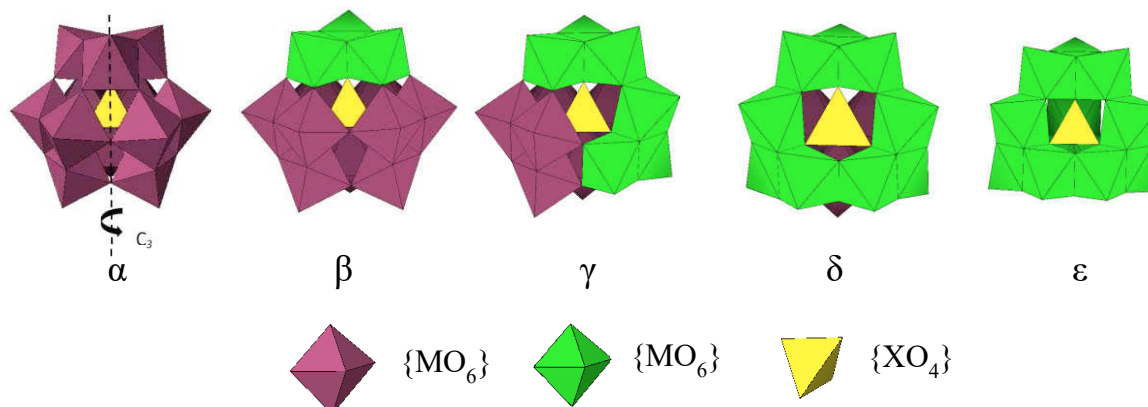


Figure 5 : Représentations polyédriques des isomères de la structure Keggin

Les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  sont les plus stables. L'isomère  $\delta$  n'a été observé que dans le cas du polycation  $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ .<sup>20</sup> L'isomère  $\epsilon$  est relativement instable, toutefois il peut être stabilisé par la présence de métaux de transition (3d, 4f) qui viennent « coiffer » les faces trimétalliques du POM.<sup>3</sup>

Il est possible d'hydrolyser de façon sélective et contrôlée ces composés pour former des espèces dites lacunaires. En effet, en conditions basiques, il va être possible « d'ôter » un, deux, voire trois groupements  $\{MO_6\}$ , ce qui entraîne donc la formation de dérivés monovacants  $[X^{n+}M_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$ , divacants  $[X^{n+}M_{10}O_{36}]^{(12-n)-}$  et trivacants  $[X^{n+}M_9O_{34}]^{(14-n)-}$  (figure 6). Dans la pratique, ces espèces lacunaires sont préparées directement à partir d'une solution contenant un mélange d'ions métallates de l'hétéroatome. La formation de ces espèces lacunaires s'effectue par contrôle du pH.

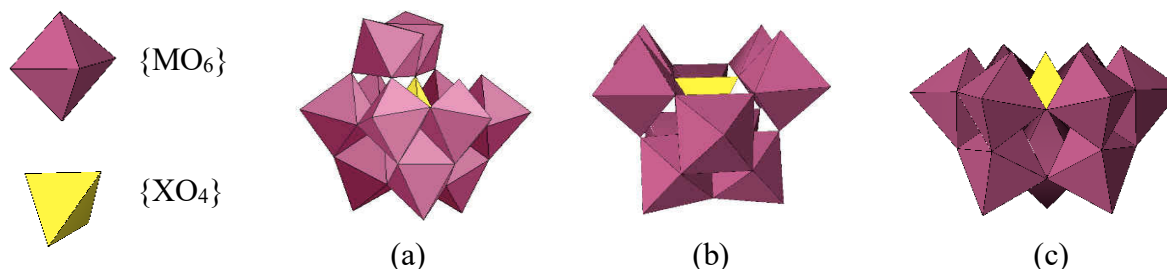
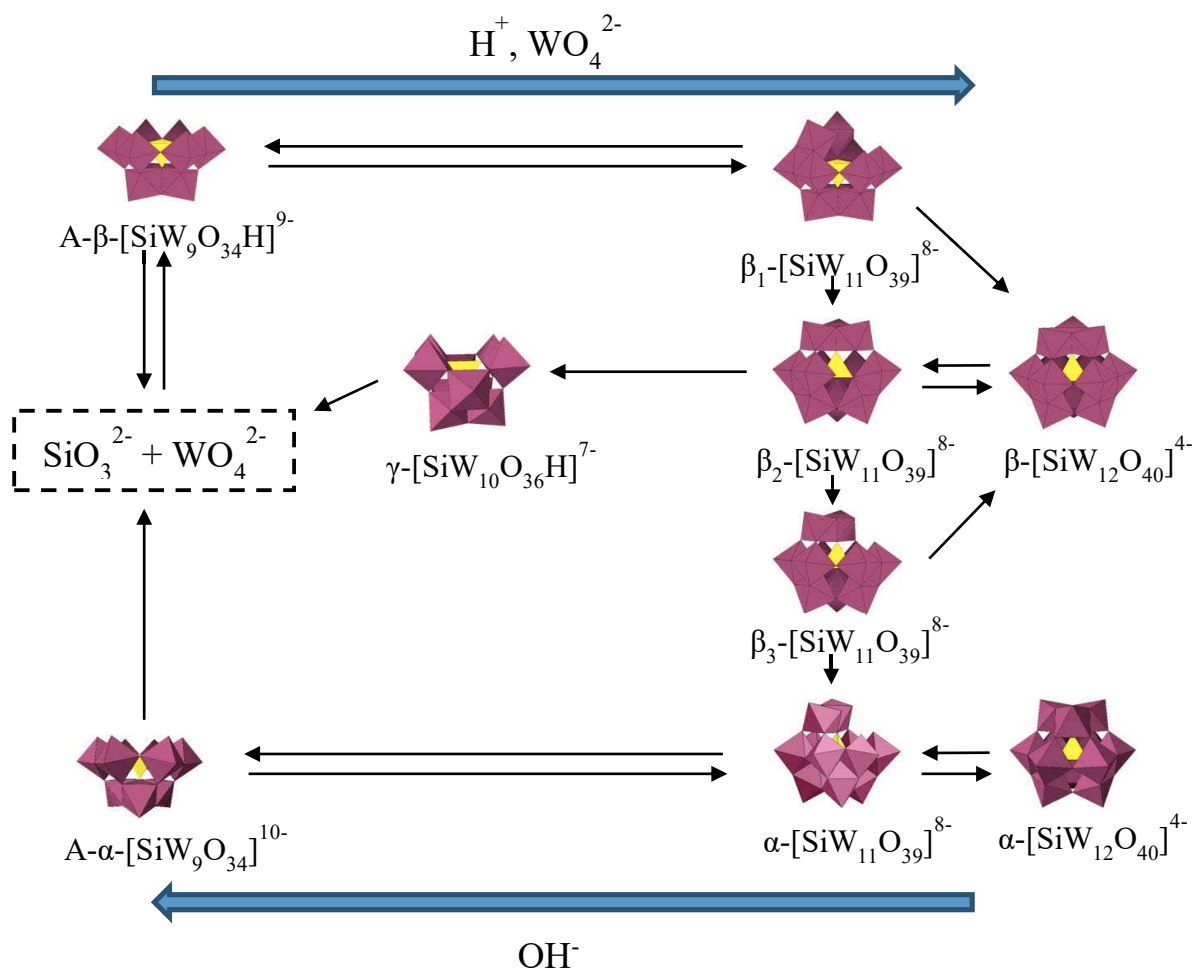


Figure 6 : Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure Keggin

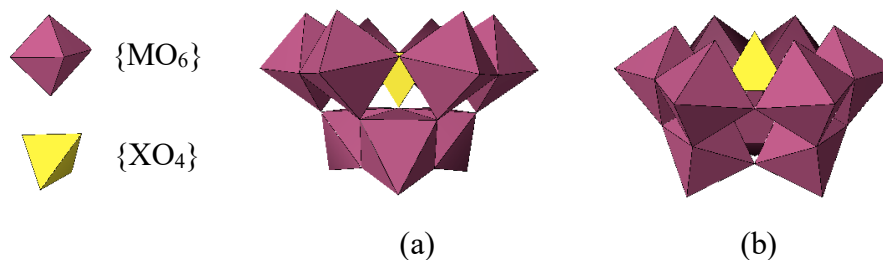
Les conditions de synthèse ainsi que le domaine de stabilité de ces POMs sont parfaitement connus depuis les études en polarographie et RMN multinucléaire ( $^{183}\text{W}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ , ...).<sup>21</sup> Toutefois, ces espèces peuvent évoluer et des équilibres entre espèces existent. Un exemple typique de ces équilibres concerne la famille des silicotungstates pour laquelle, les équilibres et les conditions d'existence des différentes espèces lacunaires sont clairement établis (figure 7).<sup>22</sup> les composés présentant le plus grand nombre de lacunes sont obtenus en milieu plus basique, et inversement, la formation des espèces monovacantes ou saturées s'effectue en milieu acide.



**Figure 7 : Relation d'interconversion entre les différents anions silicotungstates dérivés de la structure Keggin**

Pour les espèces  $\{\text{XM}_9\}$ , il est à noter qu'en plus des différents isomères dus à la rotation des triades, il existe également deux formes se différenciant par l'orientation du tétraèdre central. Deux formes, notées A et B, sont donc possibles suivant que le tétraèdre pointe vers, ou à l'opposé, des lacunes (figure 8). De plus, pour la forme A, la lacune provient de la suppression

de trois groupements  $\{\text{MO}_6\}$  de trois triades différentes, alors que pour la forme B, un groupement  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$  a été enlevé.



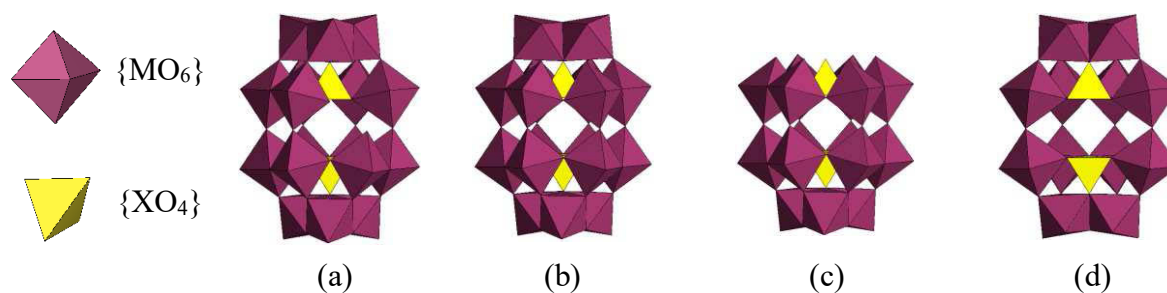
**Figure 8 : Représentation polyédrique des isomères (a)  $\{\text{A-}\alpha\text{-XM}_9\}$  et (b)  $\{\text{B-}\alpha\text{-XM}_9\}$**

### 1.1.2.b. Les polyoxométallates de type Dawson

La seconde grande famille, parmi les plus importantes, est celle des POMs de type Dawson  $[\text{X}^{\text{n}+}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2\text{n})-}$  (figure 2).<sup>23</sup> Le POM de type Dawson peut être décrit comme l'assemblage de deux fragments trivacants  $\{\text{XM}_9\}$ . Le cluster, de symétrie  $\text{D}_{3\text{h}}$ , est composée de deux fragments  $\{\text{M}_6\text{O}_{30}\}$ , appelés couronnes, chacune liée trois fois à l'hétéroélément central qui est en environnement tétraédrique. Ces deux couronnes sont prises en « sandwich » par deux triades  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$  appelées chapeaux.

L.C.W. Baker et J.S. Figgis ont envisagé l'existence de six isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$ ).<sup>24</sup> Les isomères  $\beta$  et  $\gamma$  sont obtenus par rotation de  $\pi/3$  d'une ou des deux triades  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$ , respectivement. Pour les isomères  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ , et  $\gamma^*$ , ils sont dérivés des isomères  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ , respectivement, par rotation de  $\pi/3$  d'un fragment  $\{\text{XM}_9\}$ . Toutefois, R. Contant et G. Hervé ont montré que l'existence de ces six isomères dépendait de l'hétéroélément utilisé :  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  existe avec le phosphore, alors que les formes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\gamma^*$  existe avec l'arsenic. Les isomères  $\alpha^*$  et  $\beta^*$  n'ont jamais été observé jusqu'alors.<sup>25</sup>

De la même manière que pour les POMs de type Keggin, il est possible de synthétiser des POMs lacunaires de type Dawson par hydrolyse basique ménagée. Il en existe trois principaux : l'ion monolacunaire  $\{\text{X}_2\text{M}_{17}\}$  qui peut être de type isomérique  $\alpha_1$  ou  $\alpha_2$  si la lacune se trouve dans une couronne ou un chapeau, respectivement, l'ion trilacunaire  $\{\text{X}_2\text{M}_{15}\}$ , et l'ion hexalacunaire  $\{\text{X}_2\text{M}_{12}\}$  (figure 9).



**Figure 9 : Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure Dawson :**  
**(a)  $\{\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\}$ , (b)  $\{\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\}$ , (c)  $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\}$ , (d)  $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$**

Plus tard, il a été supposé l'existence d'une espèce dilacunaire  $\{\text{X}_2\text{M}_{16}\}$  où les deux lacunes se trouvent dans une triade. Cette espèce a pu être observée par RMN  $^{31}\text{P}$  en suivant la réaction  $\{\text{X}_2\text{M}_{15}\} \rightarrow \{\text{X}_2\text{M}_{17}\}$  et correspond à un intermédiaire cinétique.<sup>21</sup>

Les variations des conditions de synthèse permettent donc d'obtenir ces différentes espèces lacunaires. La famille des phosphotungstates est un exemple typique et les équilibres entre les différentes espèces lacunaires en solution sont clairement établies par RMN  $^{31}\text{P}$  (figure 10). Comme dans le cas des POMs Keggin, les espèces comportant le plus grand nombre de lacunes sont obtenues dans des conditions de pH élevé.

Dans ce schéma apparaissent deux autres composés. Le composé  $\{\text{P}_4\text{W}_{24}\}$  qui est une espèce intermédiaire lors de l'auto-assemblage de l'ion hexavacant  $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$  vers l'ion macrocyclique  $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ . Aucune structure de ce composé n'est encore connue mais deux hypothèses ont été émises. Dans les deux cas, il s'agirait d'un dimère de  $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$  : (i) les deux entités  $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$  seraient liées orthogonalement (symétrie  $\text{C}_{2v}$ ) ce qui mènerait à la formation de  $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$  en présence d'ions potassium, (ii) les deux entités  $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$  seraient liées linéairement (symétrie  $\text{C}_{2h}$ ) et formerait donc une chaîne polymère.<sup>26</sup> Cette espèce peut être obtenue seulement dans le cas d'une acidification de  $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$  sans présence de tungstate. Dans le cas contraire, la condensation de tungstate sur l'ion  $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$  conduit à l'isomère  $\alpha_1$  de l'ion monovacant  $\{\text{P}_2\text{W}_{17}\}$ , et ce dû à la très forte réactivité des atomes d'oxygène bordant les lacunes issues des triades. Ces relations d'équilibres sont également à considérer avec les isomères  $\beta$  et  $\gamma$ .

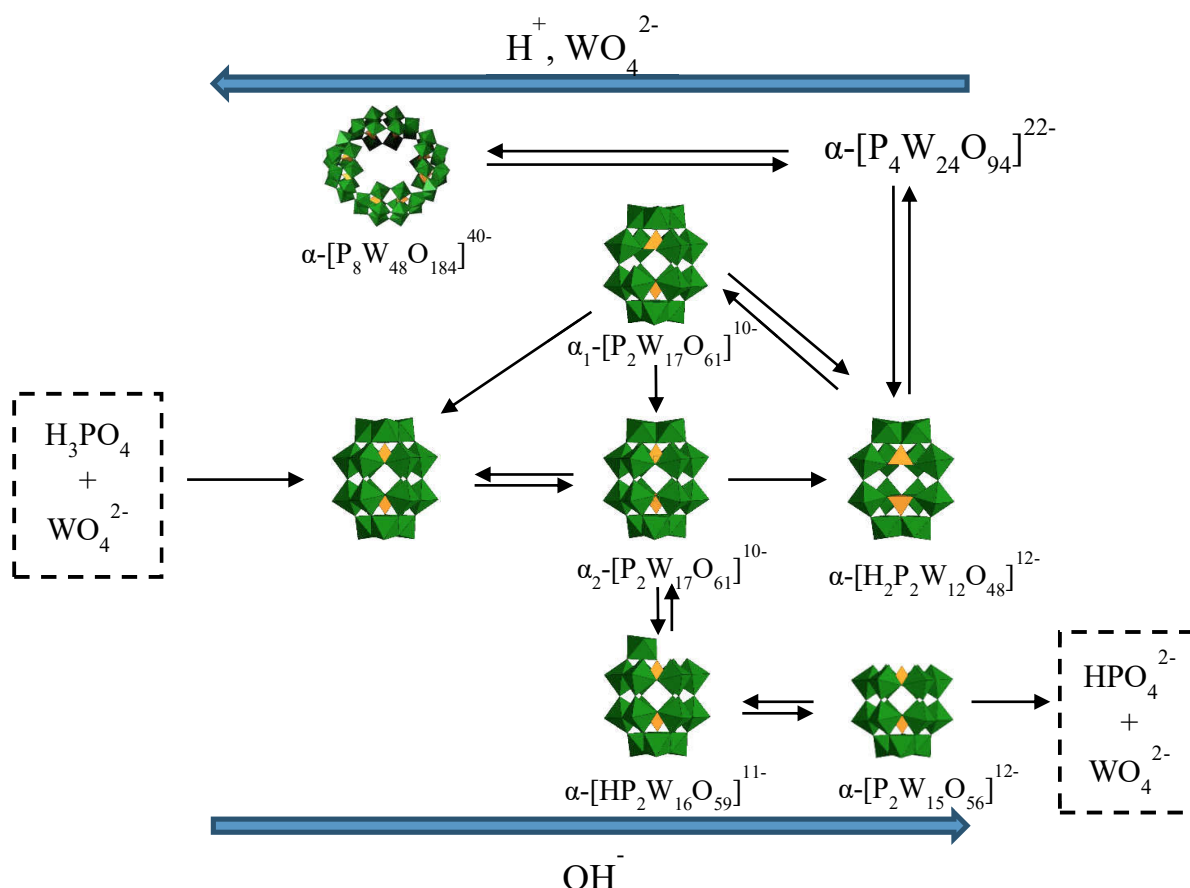


Figure 10 : Relation d'interconversion entre les différentes espèces lacunaires de la famille des phosphotungstates dérivés de la structure Dawson

### I.1.3. Les polyoxométallates substitués et hybrides

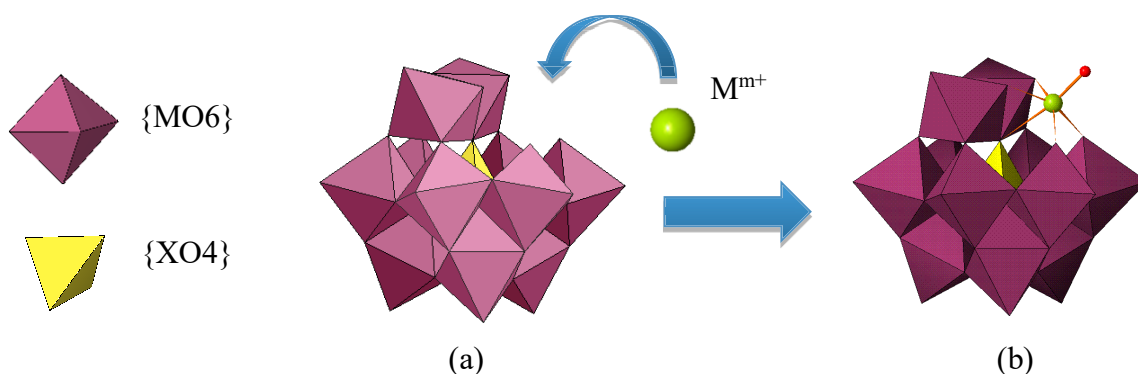
Les polyoxométallates ne se limitent pas à ces simples structures. En observant les structures lacunaires, il est facile de comprendre que ces espèces peuvent incorporer des métaux 3d, des éléments du bloc p ou également des lanthanides et actinides.

Les systèmes hybrides sont en plein développement depuis plusieurs années dans quasiment tous les domaines de la chimie. Les POMs ne dérogent pas à cette règle. Durant ces dix dernières années, de nombreuses publications portant sur la synthèse de systèmes hybrides à base de polyoxométallates sont apparues. Par définition, le terme hybride implique la présence d'une partie inorganique et d'une seconde organique.<sup>27</sup> Or, les POMs aussi permettent d'obtenir d'autres systèmes « mixtes » comme les assemblages POMs-nanoparticules (NPs@POMs),<sup>28</sup> des POMs-MOF (Metal Organic Framework) aussi appelés POMOFs,<sup>29</sup>...

*1.1.3.a. Polyoxométallates substitués par des éléments des blocs d, p et f*

• **Espèces incorporant des éléments du bloc d**

Les polyoxométallates lacunaires possèdent des atomes d'oxygène fortement nucléophiles bordant la ou les lacunes et peuvent donc réagir avec des électrophiles comme les métaux de transition. Le POM lacunaire peut donc être vu comme un ligand inorganique multidentate. Le cation métallique va venir se lier aux atomes d'oxygènes de la lacune, sa sphère de coordination complétée par des molécules d'eau ou des ligands organiques. L'espèce obtenue est donc saturée grâce à ce centre métallique (figure 11).



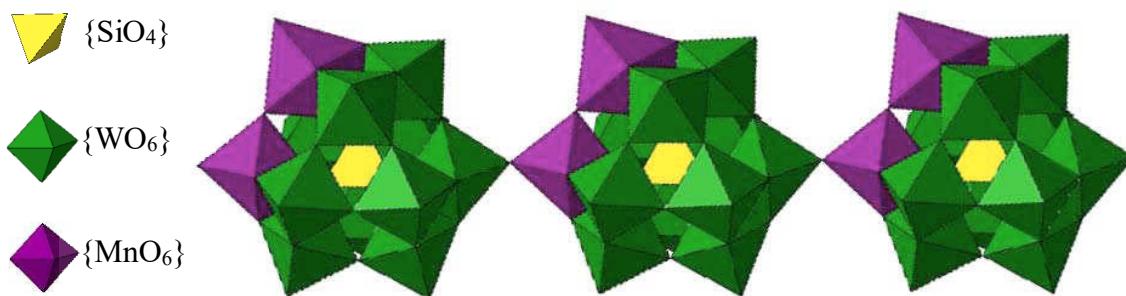
**Figure 11 : Insertion d'un cation métallique dans la lacune d'un dérivé monovacant de type Keggin :** (a)  $\alpha\text{-}[X^{n+}M_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$ , (b)  $\alpha\text{-}[XM_{11}M^{m+}O_{40}]^{(12-m-n)-}$

Dans cette partie, les exemples seront limités aux polyoxotungstates. Les composés de type Keggin monosubstitués pour lesquels la structure n'est pas désordonnée sont rares. En effet le métal qui prend lieu et place d'un groupement  $\{MO_6\}$  est en général distribué en taux partiels sur l'ensemble des positions équivalentes obtenues dans le solide cristallisé. Toutes ces conclusions sont à considérer également pour les POMs de type Dawson puisque dans les deux cas,  $\alpha_1$  ou  $\alpha_2$ , le métal a 12 ou 6 positions équivalentes, respectivement.

Pour ce qui est des autres espèces lacunaires, les anions Keggin de type  $\{XW_9\}$  donnent, dans la majorité des cas, des structures de type « sandwich » ce qui correspond à la formation d'un dimère composé de deux entités  $\{XW_9\}$  où les métaux de transition sont liés à chaque monomère par des ponts oxo. Il existe également d'autres structures comme par exemple le complexe  $[H_2PW_9Ni_4O_{34}(OH)_3(H_2O)_6]^{2-}$  synthétisé par Kortz et al.<sup>30</sup> Les trois lacunes sont complétées par trois atomes de nickel en environnement octaédrique et la structure est finalement surmontée d'un quatrième atome de nickel en position apicale (il en résulte un arrangement de type cubane). Plus récemment, Car et al. ont mis en évidence un exemple plus

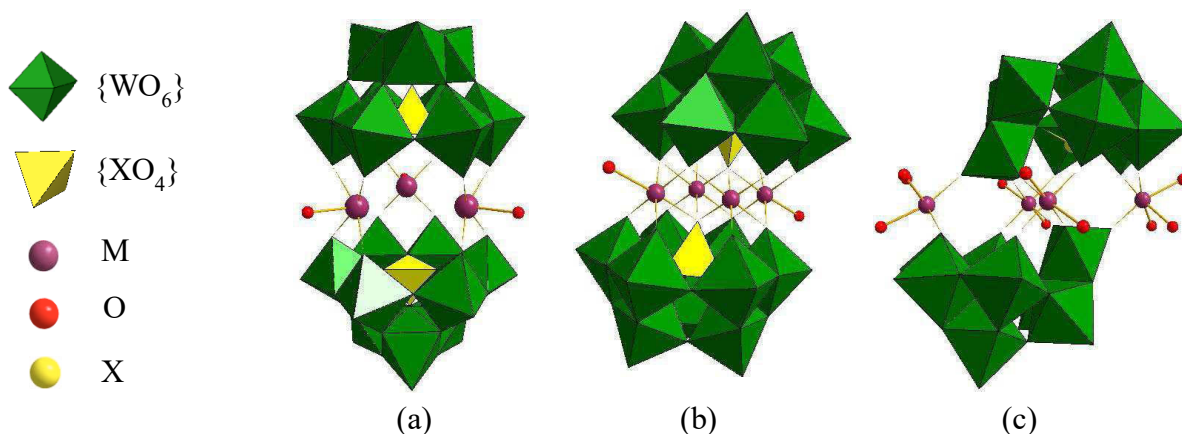


atypique avec la formation d'une chaîne purement inorganique à base de Keggin disubstitués au manganèse (figure 12).<sup>31</sup> En partant d'entités  $\{\text{SiW}_9\}$  auxquelles est ajouté de l'acétate de manganèse,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , la chaîne est obtenue par connexions des POMs  $\{\text{Mn}_2\text{SiW}_{10}\}$  via des liaisons Mn-O-W.



**Figure 12 : Représentation polyédrique de la chaîne 1D  $[\alpha\text{-Mn}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{38}]^{7-}$ .**<sup>31</sup>

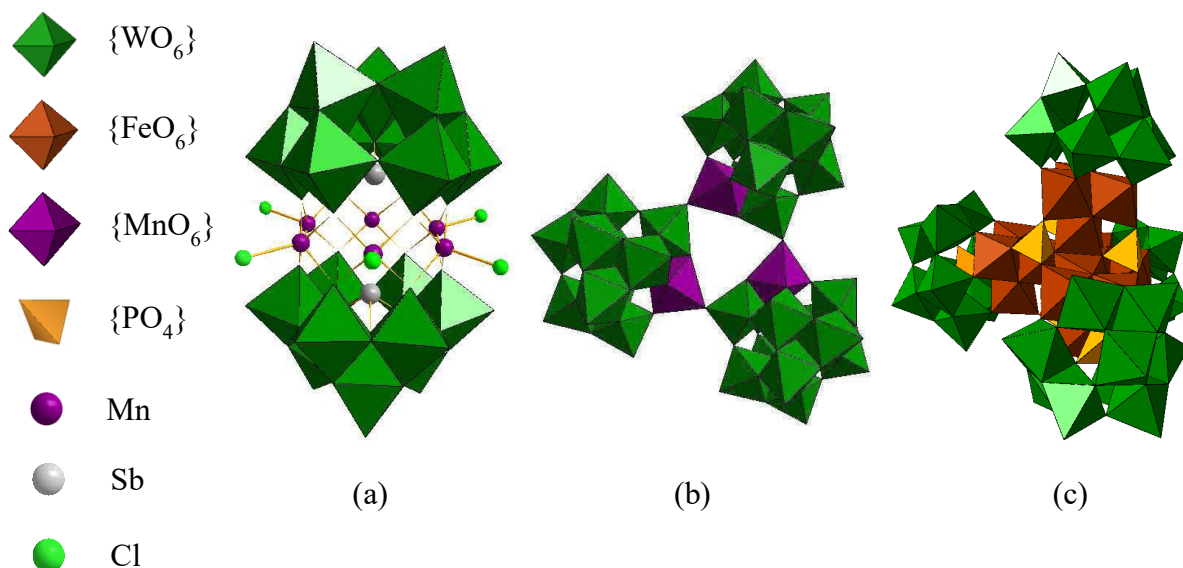
Les dimères à base de motifs  $\{\text{XW}_9\}$  sont très étudiés depuis des années pour leurs propriétés en catalyse<sup>32</sup> ou en magnétisme moléculaire.<sup>33</sup> Les espèces lacunaires ont pour particularité d'être diamagnétiques et agissent donc comme une enveloppe protectrice pour limiter les interactions magnétiques intermoléculaires. Ces composés sandwichs sont répertoriés en plusieurs classes. Elles sont définies suivant le fait que l'hétéroélément possède ou non une paire libre d'électrons. Dans le premier cas, deux possibilités sont envisageables : les sandwichs d'Hervé<sup>34</sup> de formule  $\{(\text{XW}_9\text{O}_{34})_2(\text{M}(\text{H}_2\text{O}))_3\}$  et les sandwichs de Weakley<sup>35</sup> de formule  $\{(\text{XW}_9\text{O}_{34})_2\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$ . Dans le second cas, ce sont les sandwichs de Krebs<sup>36</sup> de formule  $\{(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}\}$  (figure 13).



**Figure 13 : Représentation structurales des différents complexes sandwichs (a) d'Hervé, (b) de Weakley, (c) de Krebs.**



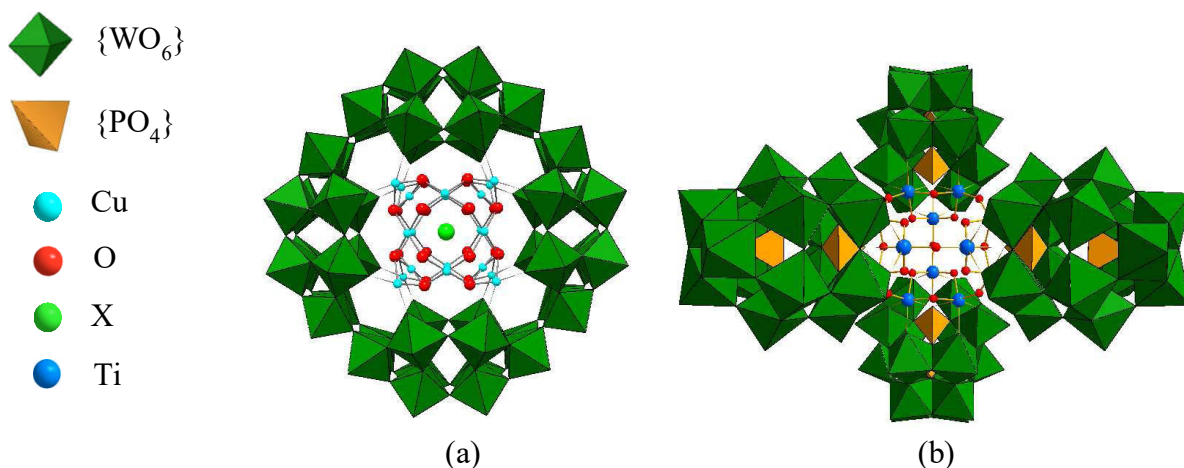
De nombreuses autres structures existent, pouvant contenir jusqu'à 6 métaux 3d,<sup>37</sup> une double couronne etc... De plus, les topologies possibles ne se limitent pas aux dimères. En effet, il n'est pas rare de voir des trimères<sup>38</sup> ou des tétramères (figure 14).<sup>39</sup>



**Figure 14 : Représentation structurale de composés à autres topologies :**

(a)  $[(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2(\text{MnCl})_6]^{12-}$ , (b)  $[(\text{SiW}_{11}\text{MnO}_{38}\text{OH})_3]^{15-}$ ,  
(c)  $[(\text{Fe}^{\text{II}}_{1.5}\text{Fe}^{\text{III}}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{PO}_4)_4)(\text{B-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_4]^{21-}$

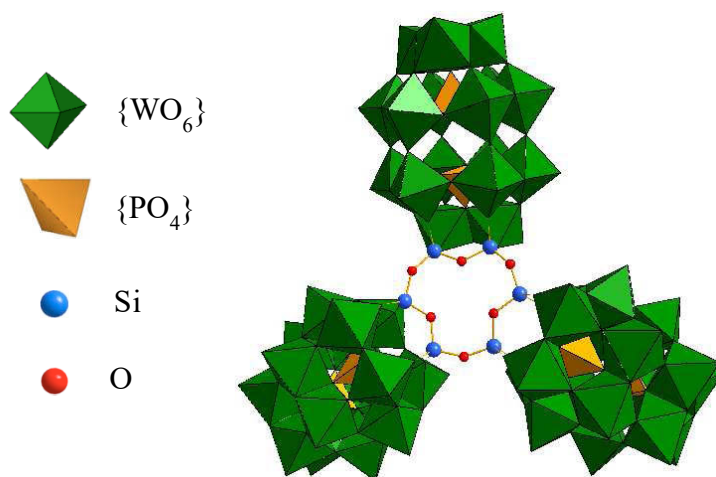
Les POMs de type Dawson ne dérogent pas à la règle. Les structures sandwich ne sont pas rares et il est également possible de trouver des arrangements trimériques et tétramériques résultant de la connexion de sous unités de type Dawson.<sup>40</sup> Par exemple, l'ion  $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$  peut chélater des métaux de transition pour donner le célèbre  $[(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{25-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) obtenu par Kortz et al..<sup>41</sup> Les vingt atomes de cuivre sont donc piégés au sein de la matrice polyanionique avec la présence d'un ion halogénure en son centre (figure 15).



**Figure 15 : Représentation de divers complexes à base type Dawson :**  
 (a)  $[(P_8W_{48}O_{184})Cu_{20}X(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{25-}$ , (b)  $[(P_2W_{15}Ti_3O_{60.5})_4(NH_4)]^{35-}$

- **Espèces incorporant des éléments du bloc p**

Les éléments du bloc p sont en général utilisés comme hétéroélément piégé au sein de la matrice inorganique. Il existe quelques exemples où ces éléments se comportent comme des électrophiles classiques : Kurashina et al. ont réussi à obtenir le complexe  $[\{\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}(Si_2O)\}_3(\mu-O)_3]^{18-}$  à partir d'une solution de  $\{\alpha_2-P_2W_{17}\}$  à laquelle est additionnée  $SiCl_4$  (figure 16).<sup>42</sup> Il en résulte un trimère composé de trois sous-unités monovacancates où chaque monomère est connecté à son voisin par un pont Si-O-Si.

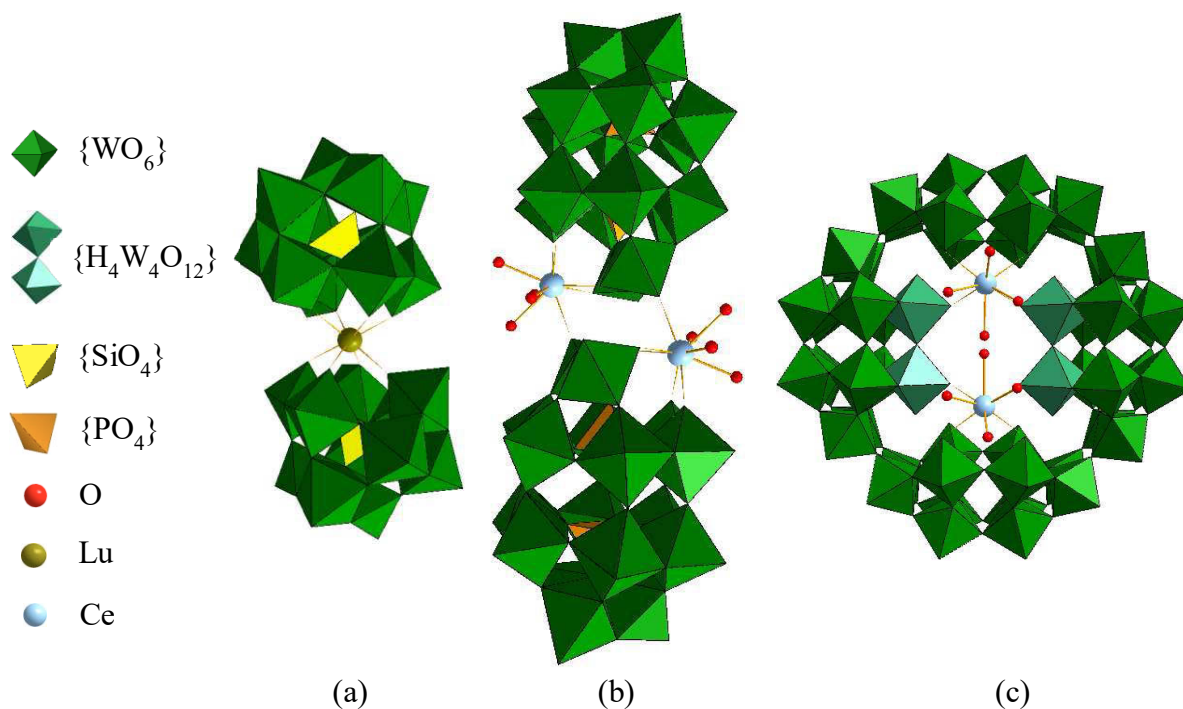


**Figure 16 : Représentation polyédrique du trimère  $[\{\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}(Si_2O)\}_3(\mu-O)_3]^{18-}$**

D'autres éléments du bloc p (Al, Ga, Sn, Ge,...) peuvent entrer dans la formation de POMs mais ceux-ci sont généralement associés à une fonction organique (détaillé dans la partie suivante 1.1.3.b).

- **Espèces incorporant des éléments du bloc f**

Les éléments du bloc f sont très oxophiles et sont donc idéaux pour former des clusters avec les POMs qui possèdent un grand nombre d'atomes d'oxygène nucléophiles. Il est donc courant de retrouver les mêmes topologies (dimères, trimères, tétramères,...). Leurs multiples modes de coordination leur permettent de s'adapter facilement à la géométrie des lacunes des POMs vacants. Il est même possible d'obtenir un dimère à partir de l'isopolyoxométallate de Lindquist monovacant comme l'a rapporté Almeida Paz et al. avec le lanthane.<sup>43</sup> De plus, les dimères peuvent être liés entre eux par un ou deux atomes du bloc f que ce soit pour les structures de Keggin comme celles de Dawson.<sup>44</sup> La figure 17 présente quelques structures de POMs substitués par les lanthanides.



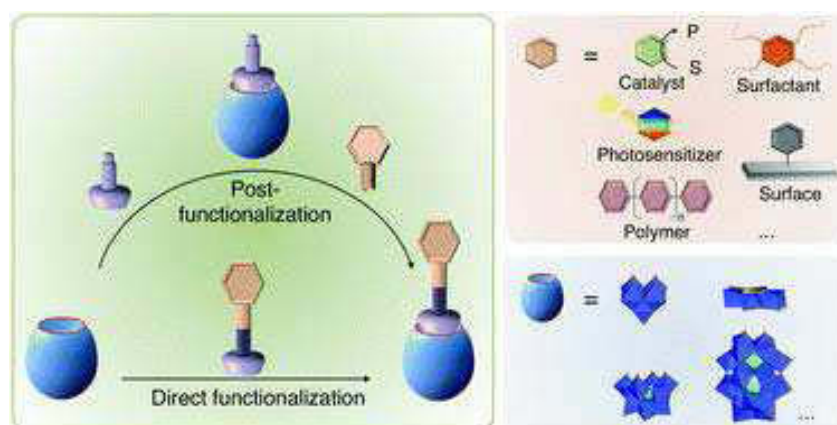
**Figure 17 : Représentation polyédrique de complexes substitués par des lanthanides :**  
(a)  $[\text{Lu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ , (b)  $[\text{Ce}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})(\text{H}_2\text{O})_4]^{14-}$ , (c)  $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}(\text{H}_4\text{W}_4\text{O}_{12})_2\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{25-}$

### 1.1.3.b. Polyoxométallates hybrides incorporant une fonction organique

L'association d'une fonction organique à un POM peut conduire à un effet de synergie entre les deux composantes inorga-organique. En effet, il semble intéressant de pouvoir apporter de

nouvelles fonctionnalités aux POMs via cette partie organique qui viennent s'ajouter à leurs propriétés intrinsèques par exemple pour le dépôt sur surface,<sup>45</sup> la reconnaissance cellulaire<sup>46</sup> ou encore apporter des propriétés optiques.<sup>47</sup>

Deux voies de synthèses de ces composés hybrides existent : la fonctionnalisation directe qui consiste à venir greffer la fonction organique sur le POM et la post-fonctionnalisation qui consiste à assembler les systèmes étapes par étapes jusqu'à la fonctionnalisation finale (figure 18).<sup>48</sup> Il est possible de fonctionnaliser directement les POMs par une fonction organique en utilisant notamment des groupements bis(tris)alcools.



**Figure 18 : Fonctionnalisation directe vs. post-fonctionnalisation de POMs (figure issue de la référence <sup>48</sup>).**

Les polyoxomolybdates de type Anderson en sont un exemple et présentent l'originalité de pouvoir former des molécules dissymétriques en fonctionnalisant chaque côté du POM en deux étapes distinctes. C'est de cette manière que sont obtenus des composés à base de spiropyranes (SP)<sup>49</sup> et de spironaphtoxazines (SN) liés de manière covalente au POM (figure 19). La richesse des propriétés photochromes et électrochromes de ces composés a été mise en évidence.<sup>50</sup>

La fonctionnalisation directe ne se limite pas aux POMs de type Anderson puisque Pradeep et al. ont réussi le greffage sur un POM de type Dawson  $\{P_2W_{15}V_3\}$ .<sup>51</sup> L'utilisation d'un polyoxotungstate substitué au vanadium s'explique par le fait que le vanadium permet de former des liaisons covalentes plus facilement. Ils obtiennent des composés du type  $[X-C(CH_2O)_3P_2W_{15}V_3O_{59}]^{6-}$  (où  $X = NH_2, NO_2, CH_3$ ) (figure 20).

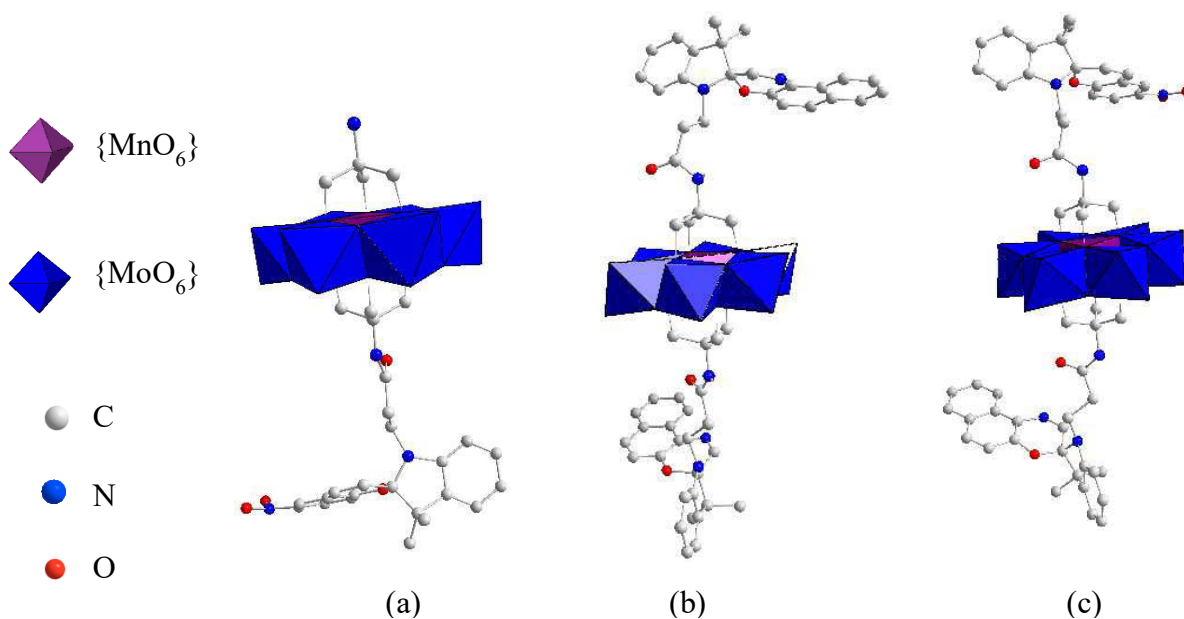


Figure 19 : Représentation semipolyédrique des POMs hybrides de type Anderson : (a)  $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})]^{3-}$ , (b)  $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]^{3-}$ , (c)  $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})(\text{SN})]^{3-}$

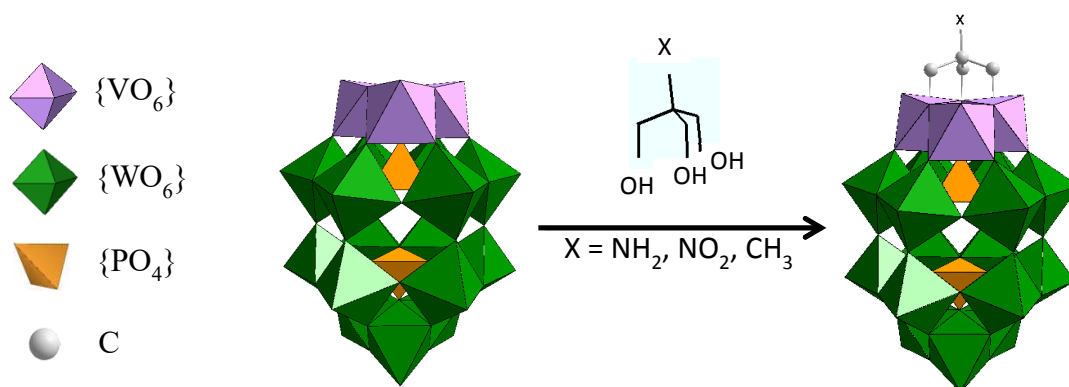


Figure 20 : Greffage d'un trisalkoxo sur le POM Dawson  $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\}$

La fonctionnalisation des polyoxométallates par des fonctions organiques permet également d'obtenir des structures micellaires dans le cas de systèmes hybrides amphiphiles. C'est, par exemple, le cas du dimère  $\{(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3)_2\}$  (pontés par un ligand bis-triol) qui va former des vésicules en milieu acétone-eau en présence des contre-ions tétrabutylammonium (TBA).<sup>52</sup> Les POMs vont constituer les deux parois (intérieure et extérieure) de la couronne tandis que le ligand et le contre-ion vont former la partie hydrophobe (figure 21).



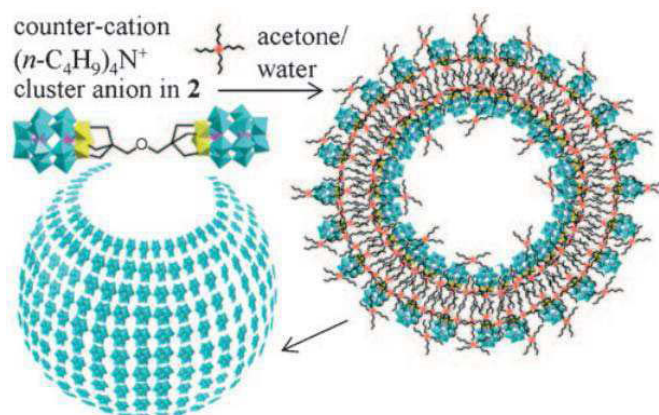


Figure 21 : Formation de vésicules à partir de  $[(P_2W_{15}V_3O_{59}(OCH_3)_3CCH_2)_2]^{12-}$  (figure issue de la référence <sup>52</sup>).

### I.1.3.c. Autres systèmes mixtes

Outre la fonctionnalisation de POMs par des fonctions organiques, il existe de nombreux systèmes mixtes faisant entrer en jeu les polyoxométallates.

- **Assemblage POM-entités thiomolybdiques**

Les systèmes comportant des métaux de transition et des entités soufrées sont très étudiés car ils possèdent d'excellentes propriétés catalytiques.<sup>53</sup> Ils sont engagés dans des processus de transfert d'électrons et de protons et sont souvent retrouvés dans les sites actifs de molécules biologiques. L'équipe Solides Moléculaires de l'Institut Lavoisier de Versailles étudie depuis plusieurs années l'assemblage de POMs avec des électrophiles soufrés et notamment avec les briques  $[Mo_2O_2S_2(H_2O)_6]^{2+}$  et  $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$  (figure 22).

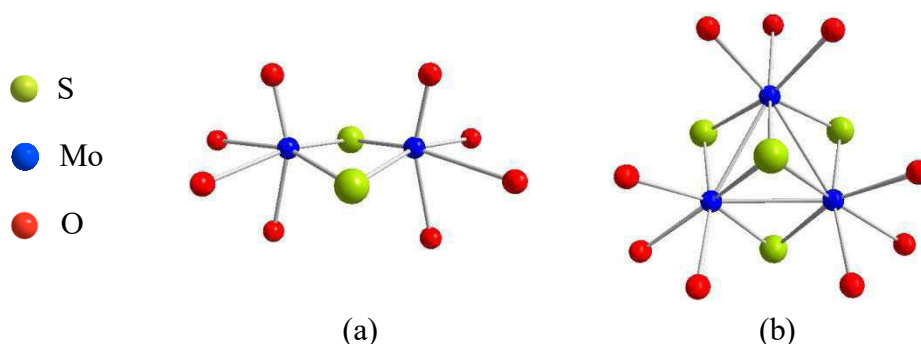
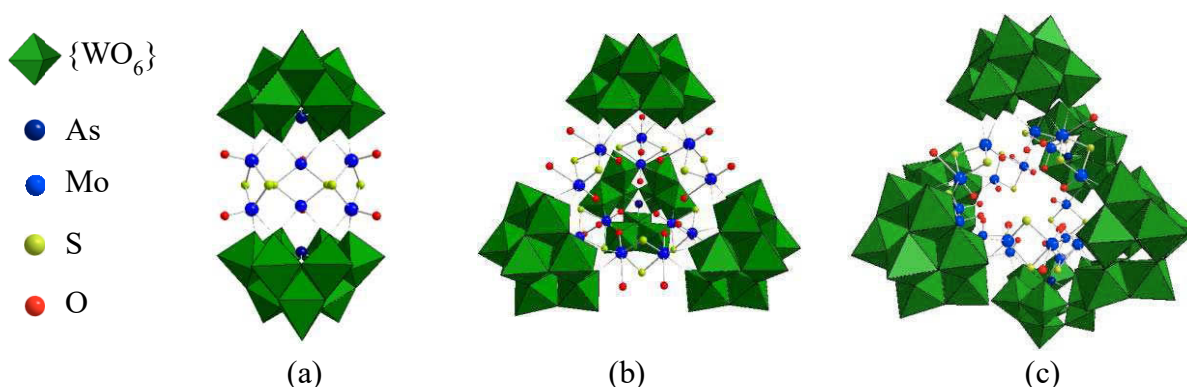


Figure 22 : Représentation structurale des entités oxothiomolybdiques : (a)  $\{Mo_2O_2S_2\}$ , (b)  $\{Mo_3S_4\}$

L'entité  $[Mo_2O_2S_2(H_2O)_6]^{2+}$  est formée de deux atomes de molybdène +5 reliés entre eux par deux ponts sulfures. L'assemblage de cette entité avec les polyoxométallates permet d'obtenir

un effet de synergie et ainsi créer des matériaux aux propriétés structurales et électroniques inédites. En effet, un exemple concret est le greffage du fragment  $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$  sur l'espèce lacunaire  $[\text{B}-\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ .<sup>54</sup> En fonction de la nature du contre ion utilisé lors de la précipitation du produit final et de la température, la modularité de la structure formée peut être contrôlée. Ainsi avec les mêmes réactifs de départ dans des conditions de synthèses très proches, il est possible d'obtenir un dimère, un tétramère et même un hexamère (figure 23).



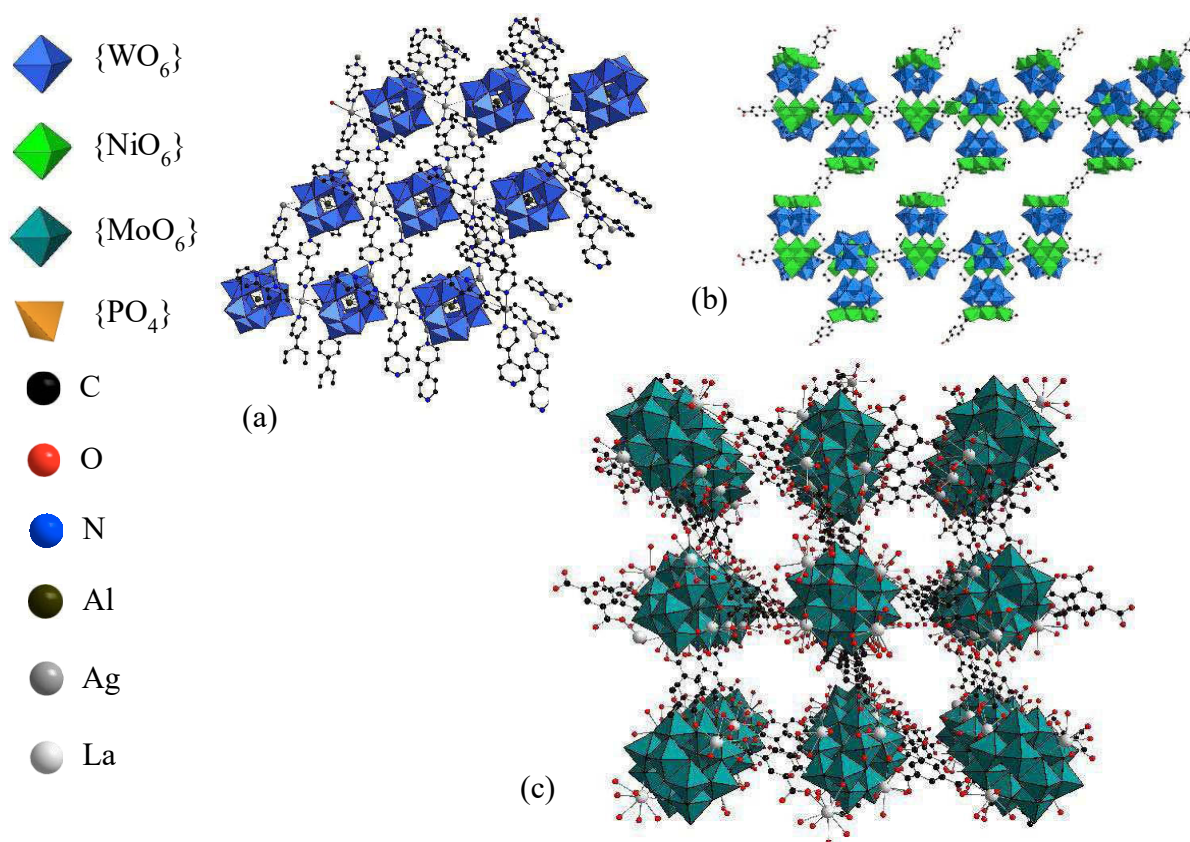
**Figure 23 : Représentation semipolyédrique des complexes : (a)  $[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)_3]^{12-}$ , (b)  $[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_4(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)_6]^{24-}$ , (c)  $[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_6(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)_9]^{36-}$**

La seconde entité,  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ , est utilisée dans la formation de complexes de coordination du fait de sa réactivité avec un grand nombre de métaux de transition. Ce composé dit pseudo-cuboïdal possède trois atomes de molybdène susceptibles de réagir avec des ligands aux propriétés très diverses (aquo, amino, hydruure, halogénure,...). De nombreux composés incorporant cette brique  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  ont été isolés depuis quelques années.<sup>55-57</sup> La combinaison du fragment  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  avec des POMs trivacants mène vers la création de composés inédits du type  $[(\text{H}_2\text{AsW}_9\text{O}_{33})_4(\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5)_2]^{20-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) où le cœur est stabilisé par quatre clusters  $\{\text{AsW}_9\}$  via des liaisons hydrogènes, des interactions électrostatiques et la formation d'une liaison métal-métal entre les atomes de palladium ou de nickel.<sup>58</sup> L'entité est également capable d'intégrer un POM de type Dawson  $\{\text{X}_2\text{W}_{15}\}$  ( $\text{X} = \text{As}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Te}^{\text{IV}}$ ) en substituant un groupement  $\{\text{W}_3\text{O}_7\}^{4+}$  et former ainsi les espèces  $[\text{X}^{\text{n+}}\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{53}]^{(12-\text{n})-}$ .<sup>59</sup>

#### • Systèmes hybrides étendus : les POMOFs

Les POMs présentant plusieurs sites de coordination connectés entre eux par des ligands organiques multidentates représentent une famille particulière de réseaux étendus hybrides appelée POMOFs.<sup>60</sup> Ces solides ont une structure qui s'apparente à celles des solides hybrides microporeux de type MOF (Metal Organic Frameworks). Les applications de ces matériaux

visent notamment le stockage de gaz ou la catalyse. Les unités polyanioniques ainsi connectées forment au final un réseau bi ou tridimensionnel. La figure 24 présente quelques exemples de différents réseaux possibles obtenus.<sup>61–63</sup>

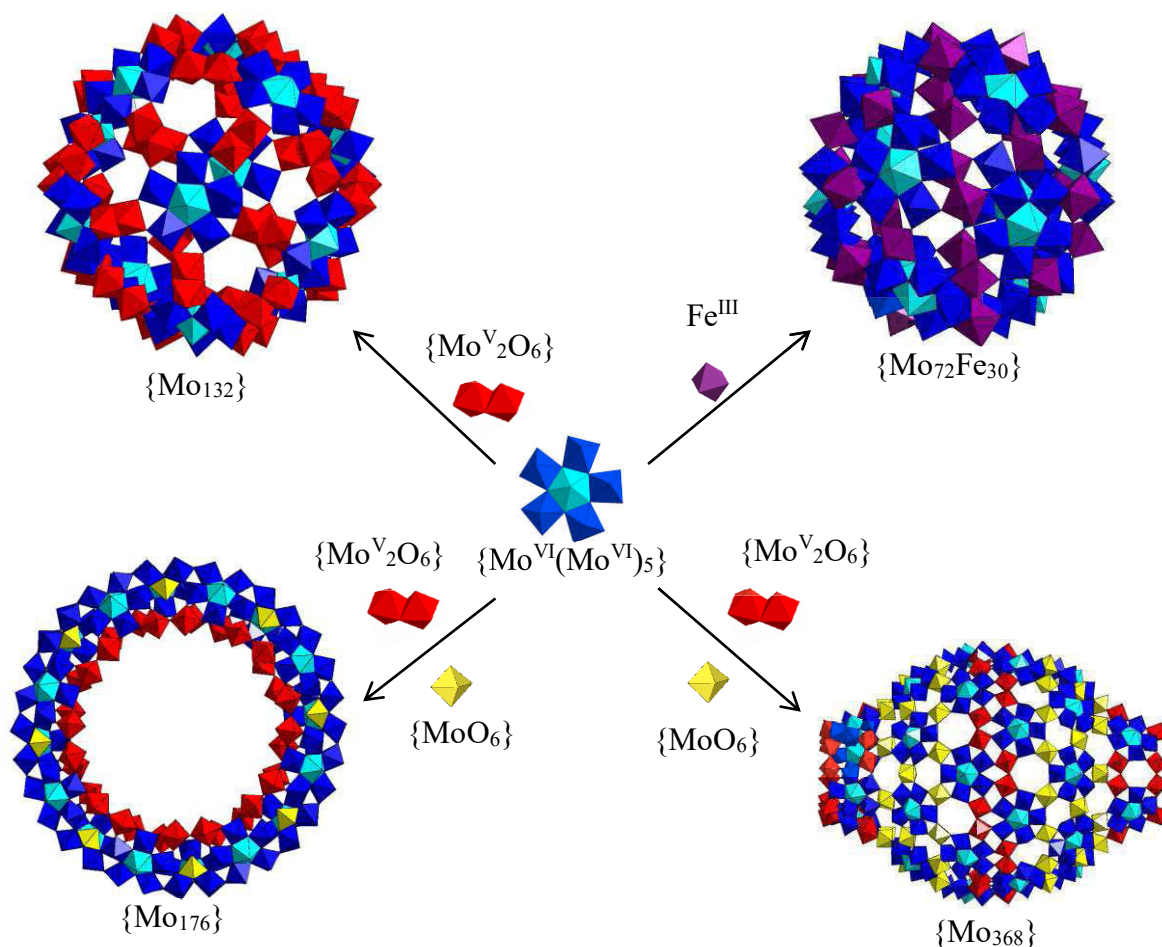


### • Les Keplerates et autres polyoxomolybdates « géants »

Les polyoxomolybdates les plus spectaculaires sont les clusters « géants » synthétisés par l'équipe de Achim Müller et constituent plus généralement les systèmes de plus haute nucléarité connus. Toutes ces espèces possèdent en commun une brique élémentaire consistant en un atome  $Mo^{VI}$  central en environnement bipyramide pentagonale entouré par cinq  $Mo^{VI}$  en environnement octaédrique (figure 25). La réactivité de cette entité selon les conditions conduit à des polyoxomolybdates de très haute nucléarité et de formes très variées : notamment la sphère dite Keplérate  $[ \{ (Mo^{VI})Mo^{VI}_5 \}_{12} \{ M \}_{30} ]$  ( $M = Fe^{III}, Cr^{III}, Mo^{V}_2O_5(H_2O)_2^{2+}$ ,



$\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{OAc})^+$  qui présente une réactivité supramoléculaire de type « hôte – invité » particulièrement intéressante. Il est possible par exemple d’encapsuler à l’intérieur même de la sphère un POM de type Keggin  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  ou de petites molécules organiques.<sup>64</sup> Les roues géantes  $\{\text{Mo}_{146}\}$ ,  $\{\text{Mo}_{154}\}$  et  $\{\text{Mo}_{176}\}$  et leurs dérivés permettent de développer une chimie qui permet l’élaboration de systèmes mixtes incorporant des métaux de transition ou des terres rares,<sup>65</sup> ou encore le plus gros POM jamais formé,  $\{\text{Mo}_{368}\}$  surnommé « citron bleu » en raison de sa forme atypique.<sup>66</sup>



**Figure 25 : Exemples de structures de polyoxomolybdates géants :  $\{\text{Mo}_{132}\}$ ,  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ ,  $\{\text{Mo}_{176}\}$  et  $\{\text{Mo}_{368}\}$ .**

Un Keplerate mixte  $\text{W}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$  a même vu le jour en 2009 de structure parfaitement analogue à  $\{\text{Mo}_{132}\}$  à partir de la brique pentagonale  $\{\text{W}^{\text{VI}}(\text{W}^{\text{VI}})_5\}$ .<sup>67</sup> Depuis, des polyoxotungstates géants ont été synthétisés et représente un domaine en pleine expansion.<sup>68,69</sup>

Les structures des systèmes hybrides ne se limitent pas à ces différents exemples. Il est notamment possible de synthétiser des copolymères à partir de POMs comme l’a montré Ruhlmann et al. avec un copolymère POM de type Anderson – porphyrine (figure 26).<sup>70</sup> Ces

matériaux montrent l'avantage de pouvoir réduire les cations métalliques directement à partir de la lumière du visible.<sup>71</sup>

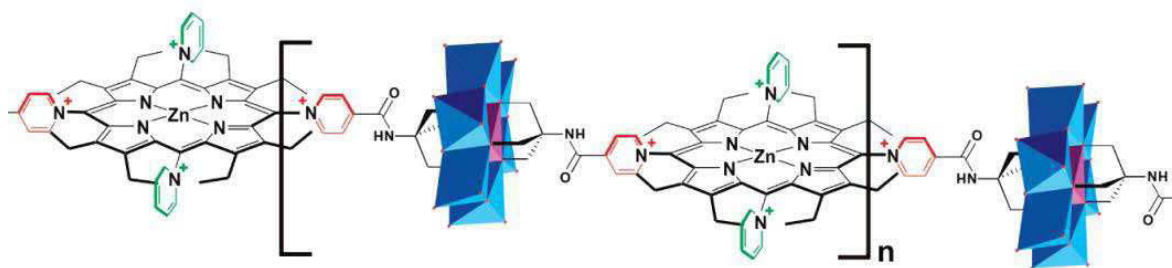


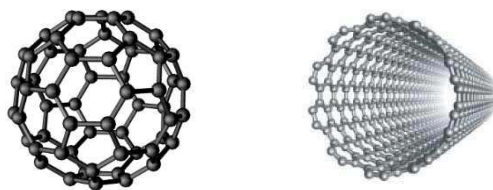
Figure 26 : Représentation du copolymère POM – porphyrine (figure issue de la référence <sup>70</sup>).

Cette présentation ne prétend pas être exhaustive mais donne un aperçu de la richesse structurale des polyoxométallates.

## I.2. Les polyoxométallates comme précurseurs de synthèse de nano-objets

### I.2.1. Brève introduction sur les nanostructures

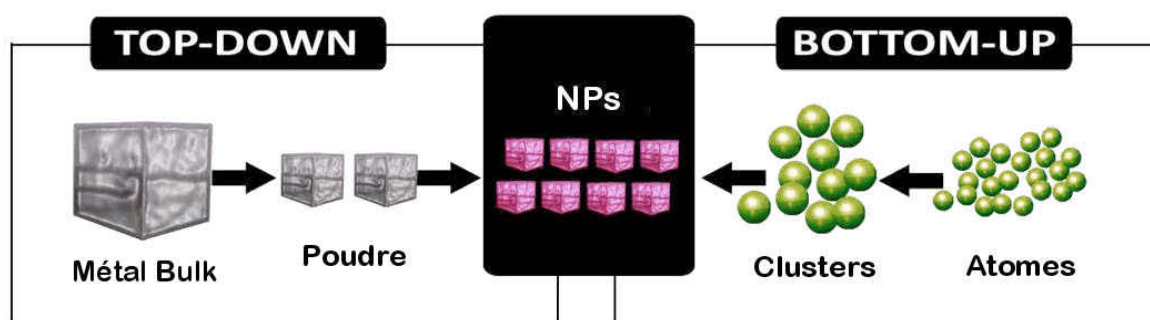
Les nanoparticules (NPs) sont des nano-objets dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ, ou dont au moins une dimension se situe à l'échelle nanométrique. L'histoire des NPs reste très récente (même si au Moyen-Age, elles étaient notamment utilisés pour colorer le verre et obtenir les vitraux) puisque c'est en 1959 que Richard Feynman émet l'idée de s'intéresser à un domaine de recherche jusqu'alors inexploré : l'infiniment petit. Avec cette citation lors de son discours à la Société Américaine de Physique : « Pourquoi ne pourrions-nous pas écrire l'intégralité de l'Encyclopædia Britannica sur une tête d'épingle ? », il souligne alors le fait de pouvoir écrire une très grande quantité d'informations sur de très petites surfaces. La première grande étape qui a permis la découverte du monde nanométrique a été l'invention du microscope à effet tunnel et par conséquent le microscope à force atomique en 1981 par deux ingénieurs d'IBM : Gerd Binnig et Heinrich Rohrer ce qui leur a valu le prix Nobel en 1986. Les choses se sont rapidement enchaînées depuis puisque les fullerènes (1985)<sup>72</sup> et les nanotubes (sous-produits de synthèse des fullerènes, 1991)<sup>73</sup> ont été découverts (figure 27), et c'est à partir des années 1990 que des procédés de synthèses de NPs à tailles définies ont vu le jour.



**Figure 27 : Représentation structurale du fullerène C<sub>60</sub> et d'un nanotube de carbone simple paroi**

Les NPs obéissent aux lois de la chimie colloïdale. Les suspensions (ou dispersions) colloïdales sont intermédiaires entre les suspensions (particules de taille supérieure à 200 nm) et les solutions vraies (particules de taille inférieure à 2 nm).

De manière générale, la synthèse de nanoparticules (ou colloïdes) se fait par deux approches possibles : l'approche « bottom – up » et l'approche « top – down » (figure 28). Dans le premier cas, il s'agit de former les nanoparticules à partir des atomes correspondant par germination/croissance (voie chimique : construction de la matière par association de briques élémentaires). Dans le second cas, on part du métal brut massif que l'on va « casser » jusqu'à obtention de particules à taille nanométrique (voie physique : broyage, ablation laser, lithographie,...). Afin de permettre le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules, il est nécessaire d'utiliser un surfactant (ou tensioactif) qui va stabiliser les nanoparticules. La stabilisation des nanoparticules par le surfactant peuvent être diverses : stabilisation stérique et/ou stabilisation électrostatique. Le surfactant va avoir deux rôles possibles : (i) limiter la coalescence et le mûrissement d'Ostwald et (ii) interagir spécifiquement avec certaines faces cristallines pour orienter (diriger) la croissance. Le principe de formation de ces colloïdes est similaire à celui plus général de la croissance cristalline.

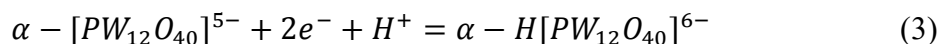
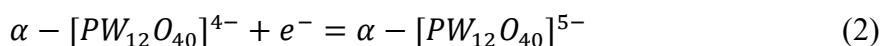


**Figure 28 : Schéma présentant les deux types d'approches pour la synthèse de nanoparticules.**

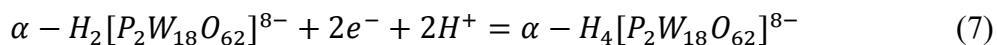
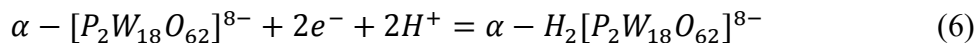
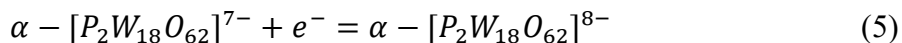
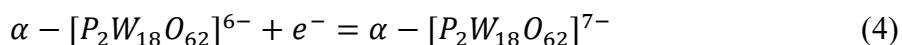
L'importance de contrôler l'assemblage des nanostructures durant leur formation est primordiale pour obtenir les propriétés chimiques, physiques et optiques voulues. En effet, la taille et la forme de ces matériaux vont jouer un rôle clé pour l'application visée. Les matériaux nanométriques ont maintenant un grand nombre d'applications : la médecine,<sup>74</sup> le magnétisme,<sup>75</sup> les biosenseurs,<sup>76</sup> l'informatique,<sup>77</sup> la lithographie<sup>78</sup> ou encore la catalyse.<sup>79</sup>

### I.2.2. Synthèses de nanoparticules via des polyoxométallates

Les propriétés électrochimiques des polyoxométallates de type Keggin et Dawson, substitués ou non, ont été fortement étudiés.<sup>80</sup> Au sein des POMs, les cations métalliques sont donc à leur plus haut degré d'oxydation. C'est pour cette raison qu'ils peuvent être facilement réduits lors d'échanges redox sans que leur structure ne soit altérée. Les POMs sont d'ailleurs considérés comme des réservoirs d'électrons. De plus, étant donné la grande diversité de structures et de compositions de ces matériaux, leur comportement redox peut être habilement choisi pour l'application visée. C'est à partir de ces considérations qu'il a été envisagé d'utiliser les POMs à la fois comme réducteur et comme surfactant pour la synthèse de nanostructures métalliques.<sup>81</sup> Les POMs présentent plusieurs états redox comme par exemple l'ion phosphotungstates de type Keggin  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ . Toutefois, l'augmentation de la charge de l'anion peut être couplée avec sa protonation en milieu acide ( $0 < \text{pH} < 3$ ) :<sup>80</sup>

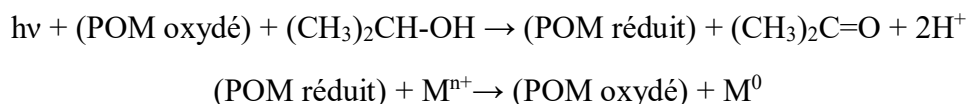


Il est possible d'établir des relations similaires pour les POMs de type Dawson dans les mêmes conditions de pH :



Les espèces tungstiques ou molybdiques réduites présentent la particularité d'un changement de couleur qui tire vers le bleu (« heteropolyblues ») ou vers le marron (« heteropolybrowns ») suivant le comportement des électrons insérés au sein de la structure (délocalisation ou localisation).<sup>82</sup>

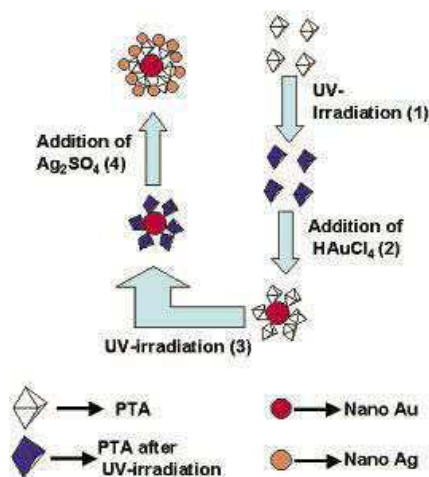
La réduction des polyoxométallates pour la synthèse de NPs métalliques peut se faire soit par photochimie (avec ajout d'un donneur d'électron sacrificiel, la plupart du temps le propan-2-ol),<sup>83-87</sup> soit par électrochimie<sup>88-94</sup> ou encore par action d'un réducteur chimique.<sup>95</sup> A noter que le POM peut ensuite être dégradé par ajout d'une base à la solution.<sup>83</sup> Troupis et al. ont été parmi les premiers à synthétiser des nanoparticules de métaux nobles (Pt<sup>0</sup>, Ag<sup>0</sup>, Au<sup>0</sup>, Pd<sup>0</sup>) par action d'un POM réduit photochimiquement.<sup>84</sup> Leur technique est simple : le POM en solution est réduit par irradiation UV-visible qui est ensuite mélangé à une solution contenant le cation métallique. Au sein de ce mélange, des réactions redox vont se produire et conduire à la formation de nanoparticules métalliques par réduction du cation métallique, en parallèle à la réoxydation du POM (l'irradiation peut également se faire sur une solution contenant tous les réactifs : POM, métal et isopropanol).



Où  $M$  = métal

Mandal et al. sont même allés plus loin puisqu'ils ont créé des nanoparticules bimétalliques de type core@shell par une seconde irradiation du POM et un mélange avec une solution d'un autre cation métallique créant ainsi des NPs Au@Ag (figure 29).<sup>85</sup>

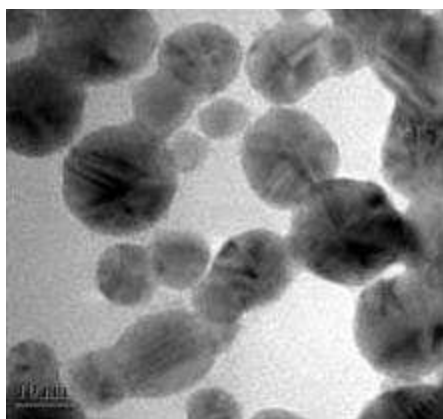
La synthèse de nanoparticules métalliques par réduction électrochimique (par coulométrie à potentiel contrôlé ou CPC ou encore électrolyse) du POM est très couramment utilisée depuis 2004 puisque l'électrolyse s'est révélée être une technique très efficace pour la réduction de composés à différents états d'oxydation. La technique de synthèse des nanoparticules est tout aussi simple : une fois le POM en solution réduit par électrolyse, il est mélangé à une solution contenant le cation métallique. Les réactions redox entre le POM et le cation métallique donnent naissance aux nanoparticules métalliques stabilisées par le POM.



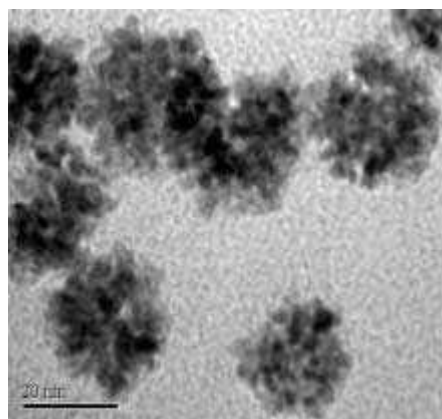
**Figure 29 : Schéma de synthèse des NPs core@shell Au@Ag à l'aide d'un POM de type Keggin (PTA : phosphotungstic acid) (figure issue de la référence <sup>85</sup>).**

Les différentes tailles et morphologies des nanoparticules peuvent varier fortement en jouant sur les proportions de POMs, de cations métalliques, de solvant... (figure 30). L'importance de contrôler la taille et la forme des NPs est primordiale pour pouvoir optimiser les propriétés de ces matériaux et rendre leur formation reproductible. Il a été récemment montré que le contre-ion du POM peut également jouer un rôle important.<sup>96</sup> E. Papaconstantinou a réussi à contrôler la taille et la polydispersité de NPs d'Ag<sup>0</sup> stabilisées par un POM en jouant sur la vitesse de réduction du cation Ag<sup>+</sup>.<sup>86</sup> En effet, en augmentant la vitesse de réduction du cation métallique, il a obtenu des nanoparticules plus petites et uniformes. Cette vitesse de réduction des cations métalliques plus élevée est obtenue en augmentant la concentration initiale en POMs ou en utilisant un POM avec des potentiels de réduction plus négatifs. A l'inverse, l'augmentation de la concentration en cations Ag<sup>+</sup> va entraîner la formation de particules plus grosses (tableau 1). On remarque donc très vite l'importance du rôle des concentrations de chaque espèce. Un facteur  $\gamma$  va donc être couramment utilisé dans la littérature, défini comme le rapport entre les concentrations initiales du cation métallique et du POM.<sup>88,97,98</sup>

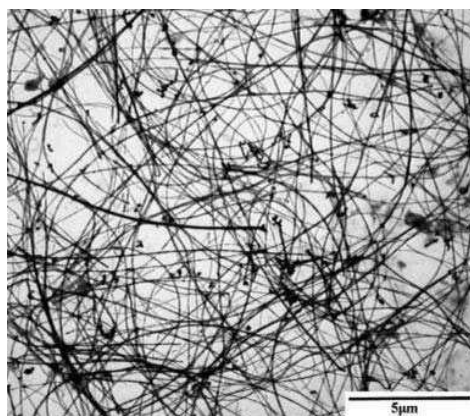
$$\gamma = \frac{[M^{n+}]}{[POM]}$$



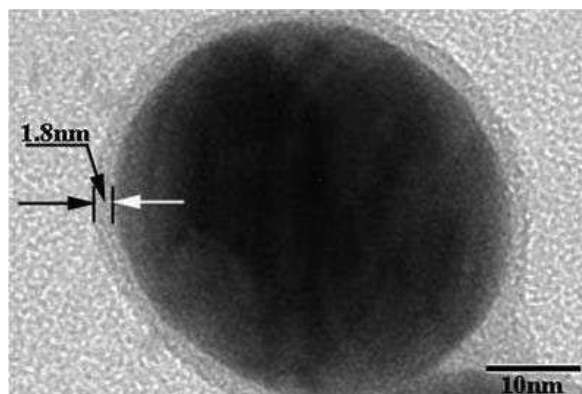
(a)



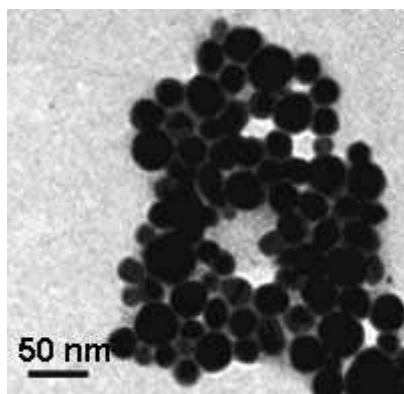
(b)



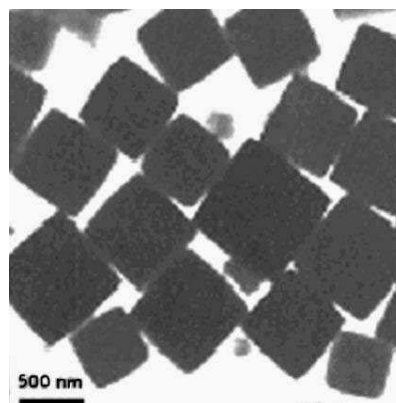
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figure 30 : Morphologies obtenues par TEM de NPs métalliques obtenues via un POM réduit : (a) NPs d'or, (b) NPs de platine (figures issues de la référence <sup>84</sup>), (c) nanofils d'argent, (d) Ag@POM (figures issues de la référence <sup>88</sup>), (e) Au@Ag (figure issue de la référence <sup>85</sup>) et (f) nanocubes d'or (figure issue de la référence <sup>93</sup>).**

**Tableau 1 : Tailles moyennes de NPs d'argent en fonction de la concentration initiale en POM et en  $\text{Ag}^+$  (tableau issu de la référence <sup>86</sup>).**

$[(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{5-}] / 10^{-4}\text{M}$	$[\text{Ag}^+] / 10^{-5}\text{M}$	Diamètre* des NPs / nm	Coefficient de variation <sup>#</sup> / %
8.3	8.4	28.2	19.0
5.3	8.4	38.0	21.4
2.3	8.4	44.0	10.6
7.0	10	33.3	20.6
7.0	20	42.9	17.4
7.0	57	62.3	17.3

\*Diamètre moyen obtenu sur comptage d'environ 150 particules des images TEM correspondantes

# écart-type relatif = écart-type / moyenne

L'assemblage POM-NPs peut également être obtenu par un échange de ligand lors d'une étape post-synthétique. En effet, il est possible de « remplacer » le ligand surfactant de solutions de nanoparticules métalliques par un POM. C'est ainsi que Ernst et al. ont obtenu des NPs d'or stabilisées par  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  par réaction en solution acide entre le POM et une solution dans l'hexane de NPs d'or protégées par de l'hexanethiol de 3 nm de diamètre.<sup>99</sup> De plus, cet échange n'a en rien modifié la taille des nanoparticules. Lica et al. ont également utilisé cette méthode pour obtenir des NPs d'Ag stabilisées par  $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$  et  $\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$  à partir d'une solution colloïdale de nanoparticules d'argent stabilisées par du citrate. Ils ont notamment pu suivre l'évolution de l'échange grâce à la spectroscopie UV-visible (voir paragraphe I.2.4).

Il existe également quelques exemples de synthèses plus exotiques comme par exemple la formation de nanoparticules de platine par synthèse aux micro-ondes.<sup>100</sup>

### I.2.3. Photochimie des polyoxométallates

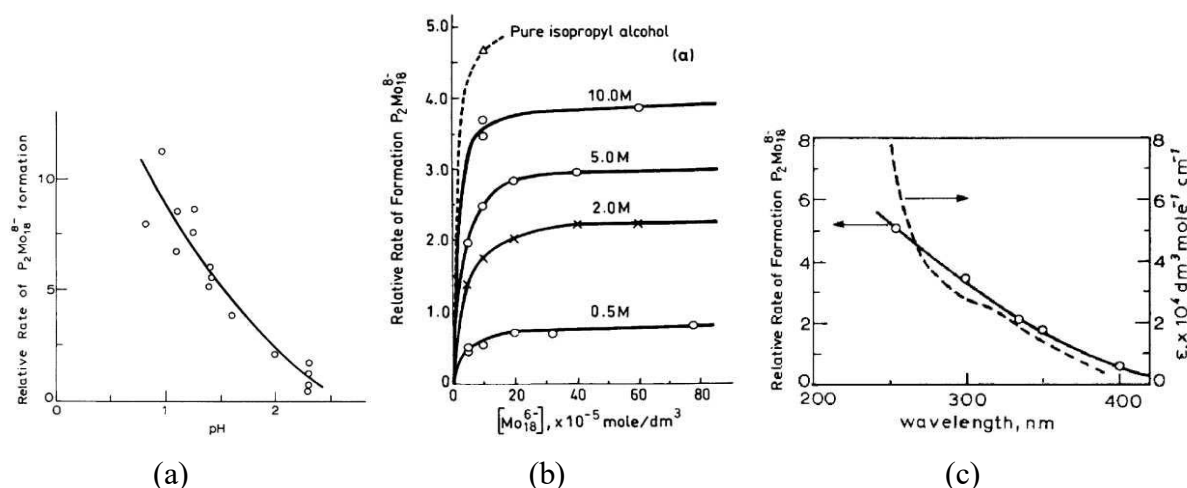
La photochimie est une des principales techniques utilisée pour la formation de nanoparticules de métaux nobles à partir de polyoxométallates. Afin de mieux comprendre les phénomènes entrant en jeu au cours de l'irradiation des polyoxométallates, il est important d'étudier leur comportement photochimique.

Le premier à avoir mis en avant la photosensibilité des POMs, en présence d'un agent réducteur, est M. Rindl en 1916.<sup>101</sup> Toutefois, il était difficile à cette époque de connaître la



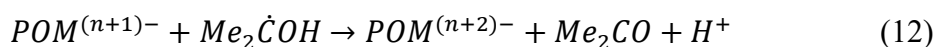
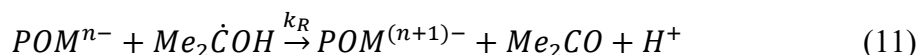
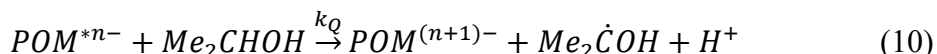
nature du POM réduit ainsi obtenu. Il a fallu attendre 1952 où L. Chalkley a mis en avant l'état de réduction du  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  par réaction avec du nitrate d'argent puisqu'il a observé la formation d'argent métallique suite à la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  par le POM photoréduit.<sup>102</sup> Il remarque qu'une molécule de POM réduit un atome d'argent et en conclut que le POM avait donc été réduit à un électron. Il a fallu ensuite attendre le début des années 2000 pour voir apparaître l'utilisation de POM réduit par photochimie pour la synthèse de nanoparticules métalliques. E. Papaconstantinou est d'ailleurs un des plus importants acteurs sur l'étude photochimique des polyoxométallates,<sup>103,104</sup> et notamment leur capacité à réduire les cations métalliques ( $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Pd}^{II}$ ,  $\text{Pt}^{II}$ ,  $\text{Au}^{III}$ , ...) pour la formation des nanoparticules de métaux nobles.<sup>84,86</sup> Il a également mis en avant, la capacité de ces POMs pour permettre la récupération de métaux lourds avec une certaine sélectivité.<sup>105-110</sup>

La vitesse et l'état de réduction du POM obtenu par photochimie vont être déterminés par plusieurs facteurs (figure 31) : le pH de la solution, le domaine de longueur d'onde dans lequel l'irradiation est effectuée, la concentration initiale en POM, la concentration et la nature du donneur d'électron sacrificiel, ... L'utilisation d'alcools primaires (méthyl, éthyl ou propyl) comme donneur d'électron sacrificiel vont conduire à la formation des aldéhydes correspondant. En revanche, l'utilisation d'alcools secondaire comme l'isopropanol va conduire à la formation de la cétone correspondante. Il est possible de suivre l'évolution de l'oxydation de ces alcools par chromatographie en phase gaz notamment.



**Figure 31 : Variation du taux de formation de  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}^{8-}$  par photoréduction de  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}^{6-}$ : (a) en fonction du pH ; (b) en fonction de la concentration initiale de  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}^{6-}$  pour différentes concentrations d'isopropanol ; (c) en fonction de la longueur d'onde (figures issues de la référence<sup>103</sup>).**

T. Yamase s'est fortement concentré sur l'étude photochimique d'heptamolybdates d'alkyl ammonium de type  $(RNH_3)_6Mo_7O_{24}$ , ce qui l'a conduit à proposer un mécanisme impliquant des radicaux hydroxy.<sup>111,112</sup> Le mécanisme de photoréduction d'un POM (de type tungstate principalement) en utilisant l'isopropanol peut être résumé de la manière suivante :



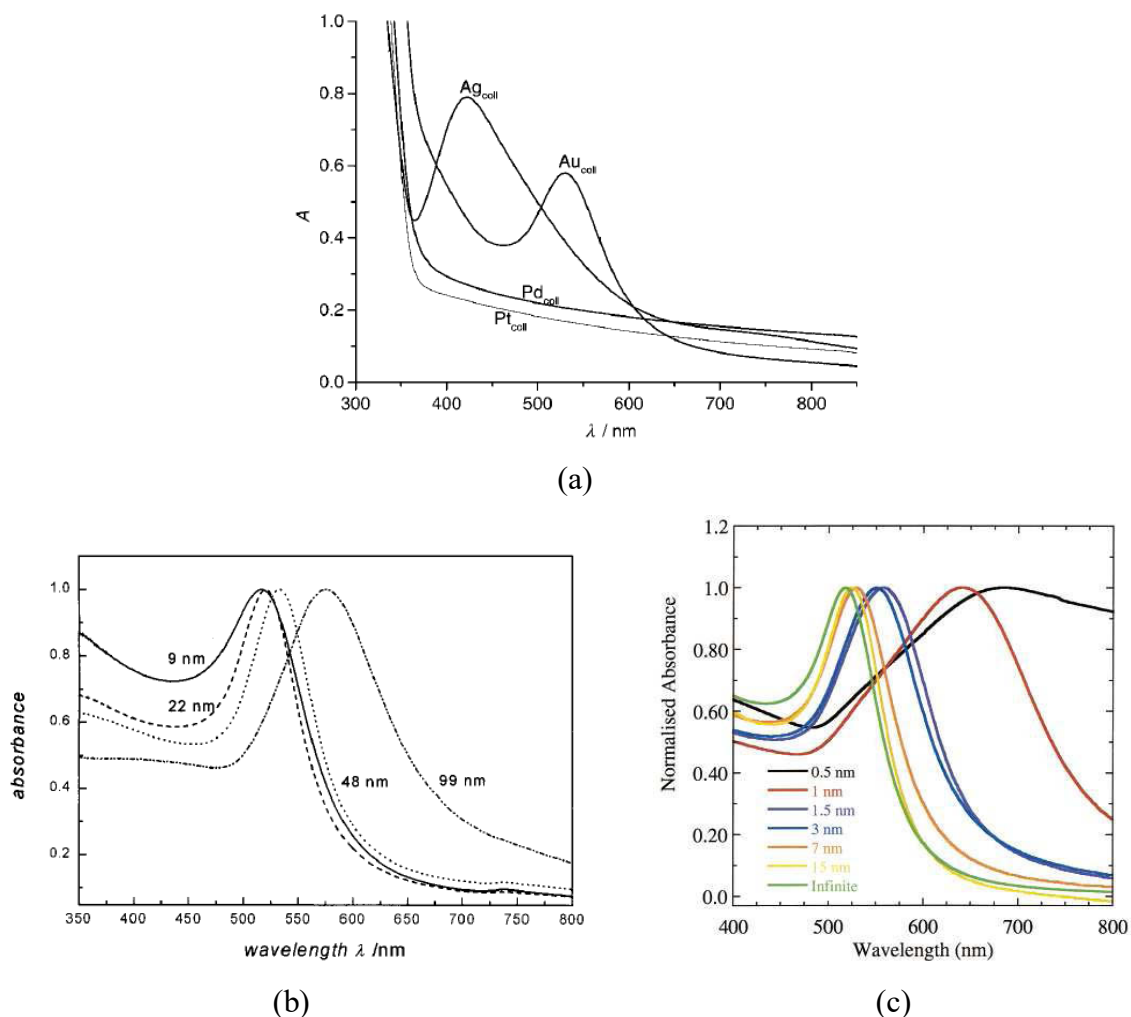
L'action de l'irradiation lumineuse conduit donc à un état excité fortement oxydant du POM qui va donc oxyder l'isopropanol en radical alcool puis en acétone. En parallèle, il y a formation du POM réduit à un électron ainsi que de protons.

L'étude cinétique de la réduction d'un POM par voie photochimique en présence d'isopropanol sera notamment détaillée et utilisée dans le chapitre III.

#### I.2.4. Méthodes de caractérisation des systèmes nanométriques

L'une des meilleures méthodes de caractérisation rapide de ces nanoparticules (en dehors de la microscopie électronique) est la spectroscopie UV-visible. En effet, les NPs de métaux nobles présentent la particularité de montrer une bande plasmon (ou encore SPB pour *surface plasmon band* ou SPR pour *surface plasmon resonance*) (figure 32).<sup>113</sup> Ce phénomène est lié à la présence d'oscillations collectives des électrons de conduction, les plasmons et correspond à une bande d'absorption dans le visible. Cette bande plasmon est caractéristique de la présence de particules à tailles nanométriques au sein de l'échantillon : pic à  $\sim 520$  nm pour les nanoparticules d'or et  $\sim 420$  nm pour l'argent (dans le cas de particules sphériques monodisperses de taille  $\leq 20$  nm). Le platine et le palladium en revanche ne présentent pas un pic bien défini mais affiche un changement de pente dans le domaine du visible, également considéré comme une SPB, et qui est caractéristique des nanoparticules  $Pt^0$  ou  $Pd^0$ .<sup>84</sup> La taille,

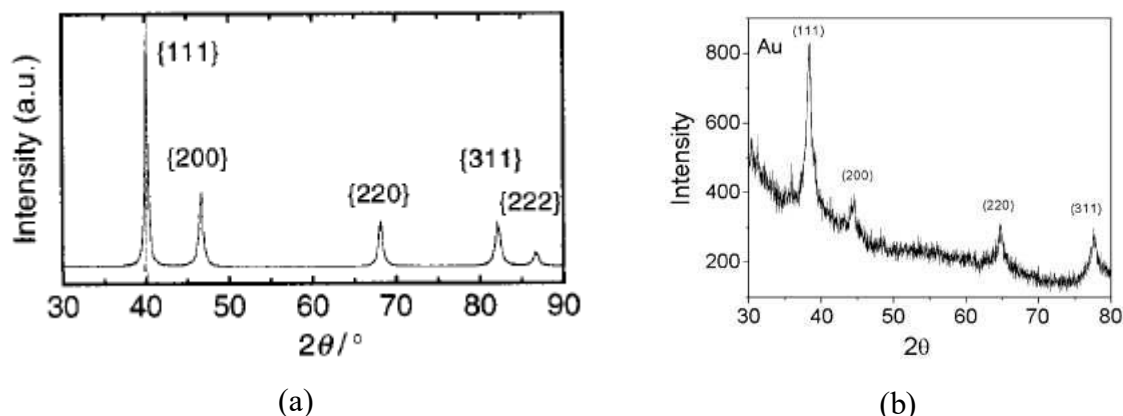
la forme, l'état d'agglomération des NPs sont autant de paramètres qui vont jouer sur l'emplacement et l'allure de la SPB.<sup>114-116</sup>



**Figure 32 : Différents spectres UV-visible : (a) SPB typique de nanoparticules de métaux nobles (coll = colloidal) (figure issue de la référence <sup>84</sup>), (b) influence de la taille de nanoparticules d'or sur la SPB (figure issue de la référence <sup>114</sup>), (c) influence de la distance interparticulaire de NPs d'or sur la SPB (figure issue de la référence <sup>115</sup>).**

La diffraction des rayons X sur poudre permet également d'avoir une signature claire de la présence de nanoparticules de métaux nobles (figure 33). En effet, un métal cristallisé produit un diffractogramme propre avec des pics de diffraction correspondant à certains plans réticulaires et caractérisé par son angle de diffraction (loi de Bragg). Par exemple, les plans (111), (200), (220) et (311) de Pd<sup>0</sup> sont situés à 40°, 47°, 68° et 83°, respectivement. De plus, cette technique permet d'avoir une idée de la taille des particules grâce à la relation de Laue-Scherrer (via la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction).

Enfin, l’XPS (*X-ray Photoelectron Spectrometry*) offre également la possibilité de connaître la nature de chaque élément en présence dans l’échantillon. En effet, il sera possible de différencier le métal (à l’état d’oxydation 0) du cation notamment. De plus, cette méthode permet également de connaître l’état de réduction des métaux du POM et par conséquent il est possible de remonter à l’état de réduction globale du POM.



**Figure 33 : Diffractogrammes typiques de nanoparticules de : (a) Pd<sup>0</sup> (figure issue de la référence <sup>117</sup>), (b) Au<sup>0</sup> (figure issue de la référence <sup>92</sup>).**

### I.2.5. Applications des matériaux POMs-NPs

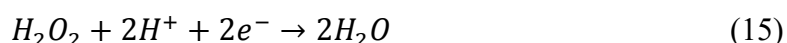
Les applications de ces matériaux ainsi formés sont très proches de tout système à échelle nanométrique. La catalyse est notamment un des champs les plus visés. Les POMs (dans les assemblages POMs-NPs) vont se montrer plus résistant dans des conditions oxydantes et plus labile que les ligands classiques type PPh<sub>3</sub> ou alcanethiols.<sup>118,119</sup> Par ailleurs, ces derniers ont tendance à rendre les NPs inertes vis-à-vis des réactions catalytiques. Les caractéristiques du POM (structure, charge, contre-ions...), la nature de l’interaction POM-NP et la taille des nanoparticules vont être des éléments cruciaux dans l’accession au centre catalytique pour le substrat. Ces caractéristiques vont aussi permettre de mieux comprendre, dans certains cas, les mécanismes catalytiques qui entrent en jeu. De plus, les POMs ne vont pas jouer le simple rôle de ligands inertes mais vont être également impliqués dans les processus catalytiques. L’assemblage POMs-NPs va donc entraîner une véritable synergie puisqu’il leur ait attribué une grande efficacité catalytique tout en étant plus sélectif, par exemple pour les réactions catalytiques en phase liquide avec de très bons rendements.<sup>120</sup>

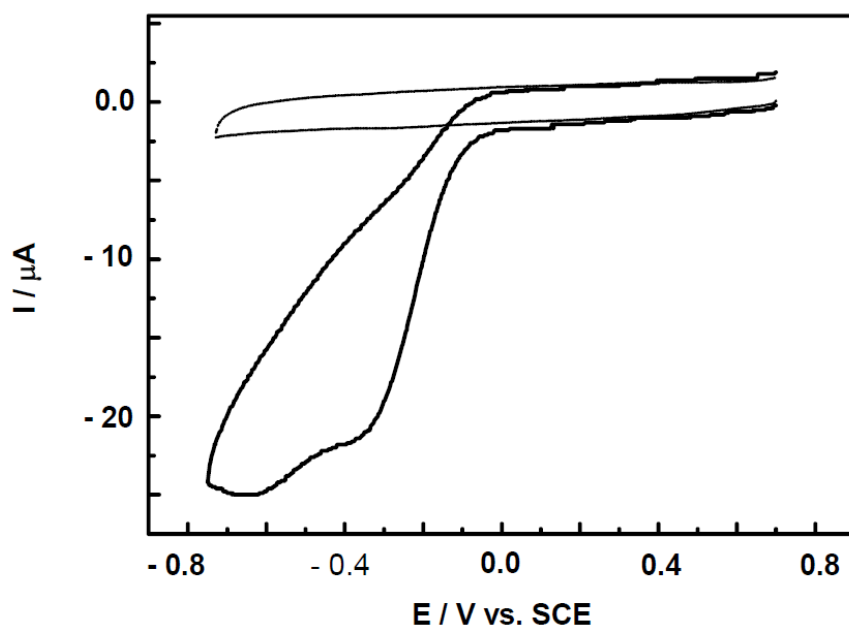
Ces matériaux sont très souvent utilisés dans des réactions de chimie organique : réactions d’hydrogénation,<sup>118,119</sup> réaction de Friedel-Craft.<sup>121</sup> époxydation d’alcènes,<sup>120</sup> oxydation des

alcools secondaires,<sup>122</sup> réactions de déshydrogénation,<sup>123</sup> réactions couplées,<sup>124,125</sup> ... Il a également été montré que pour certains des matériaux utilisés, aucune agrégation ou agglomération n'a été observée après le processus catalytique effectué, et qu'ils gardent une activité catalytique identique au matériaux de départ.

L'électro-catalyse fait partie également des principales voies d'applications de ces assemblages POMs-NPs. En effet, la modification d'électrodes par ces matériaux (en venant le « coller » sur la surface de l'électrode) va engendrer une variation des potentiels ainsi qu'une augmentation du courant d'électrode par rapport à l'électrode nue. Cela s'explique notamment par l'augmentation de la surface spécifique de l'électrode. Les nanoparticules métalliques vont également pouvoir modifier les barrières d'activation du transfert d'électron entre le matériau POMs-NPs et le substrat en solution. En électro-catalyse, on trouvera trois grands types de réactions électro-catalytiques visées. :

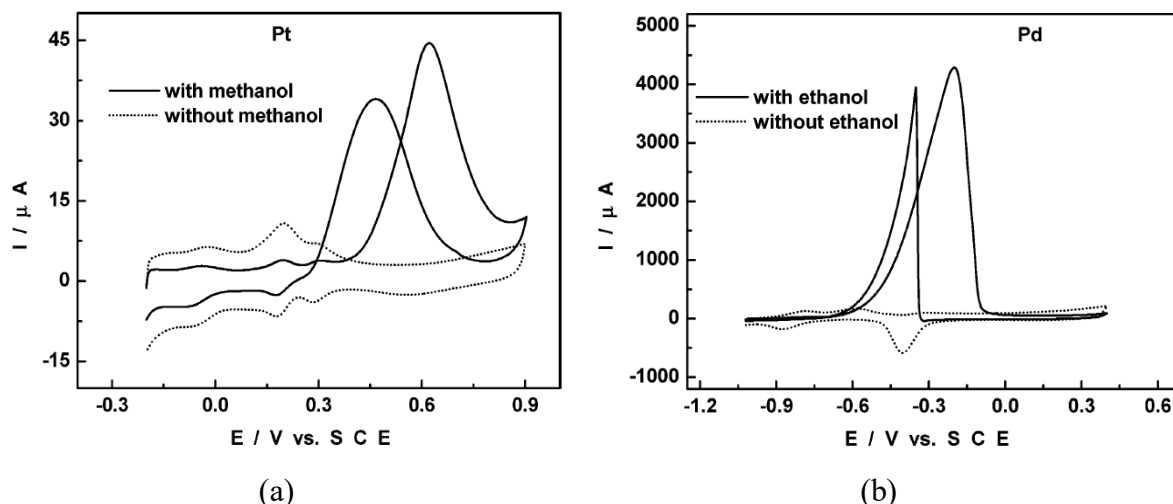
- Réduction de l'oxygène (*ORR* pour *Oxygen Reduction Reaction*). Il s'agit d'une réaction multi-étape qui consiste en la réduction à quatre électrons de O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O. En effet, la réduction électrochimique de O<sub>2</sub> dans les piles à combustibles conduit parfois à l'accumulation d'un sous-produit de réaction, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, alors que la conversion de O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O est d'une importance capitale. La figure 34 montre le CV typique d'une ORR électro-catalytique : deux vagues proches à deux électrons chacune.





**Figure 34 : Voltammogramme cyclique à pH 7.0 (0.4 M tampon phosphate salin) montrant une ORR typique sur une électrode de carbone vitreux modifiée avec des NPs d'or stabilisées par  $\beta\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$ . Le CV en absence d'oxygène est également montré (figure issue de la référence <sup>97</sup>).**

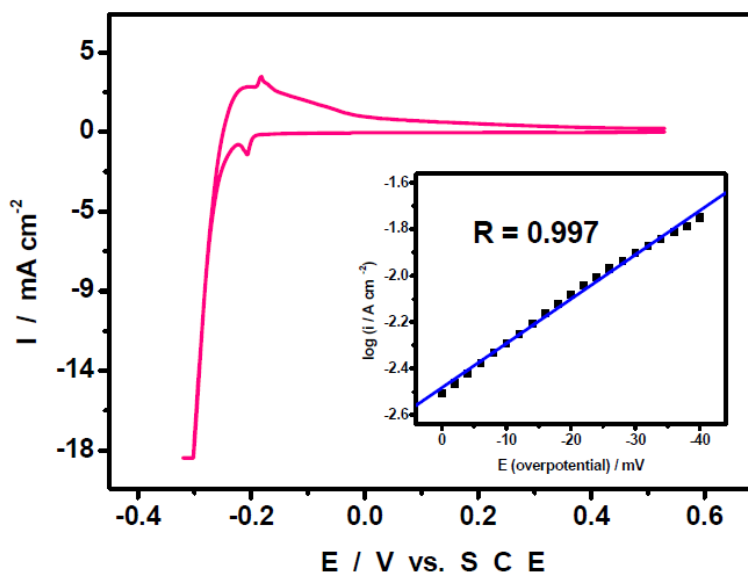
- Oxydation des alcools. Les nanoparticules de platine et de palladium associées à un polyoxomolybdate (à base  $\beta$ - et  $\varepsilon$ - $\text{PMo}_{12}$ ) se sont avérées être de très bons catalyseurs pour l'oxydation des alcools, selon la gamme de pH utilisée.<sup>126</sup> Les phénomènes électro-catalytiques apparaissent clairement quand on compare le voltammogramme cyclique d'une électrode modifiée avec les matériaux POMs-NPs en présence ou non de méthanol et d'éthanol (figure 35). La réponse est telle que l'oxydation du méthanol est considérée comme totale jusqu'à la formation de  $\text{CO}_2$ . De plus, le matériau reste stable et aucune chute de courant n'a été observée sur plus de 100 cycles, ce qui montre qu'il n'est pas sujet à un empoisonnement au cours de l'oxydation électro-catalytique du méthanol en  $\text{CO}_2$ .



**Figure 35 : Voltammogrammes cycliques montrant l'oxydation d'alcools : (a) oxydation du méthanol sur électrode modifiée par des NPs de Pt dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M ; (b) oxydation de l'éthanol sur électrode modifiée par des NPs de Pd dans KOH 1 M (figures issues de la référence <sup>126</sup>).**

- Production d'hydrogène (*HER* pour *Hydrogen Evolution Reaction*). Biboum et al. ont mis en avant la production d'hydrogène grâce à des NPs de Pd stabilisé par un POM au vanadium IV de type Dawson.<sup>127</sup> Il a été démontré que la présence du POM avait un effet bénéfique sur l'activation de l'électrode en comparaison avec des NPs de palladium brut. De plus, quand la densité de courant augmente, la surtension augmente linéairement proportionnelle (figure 36).

Enfin, un dernier type de réaction électro-catalytique visée est la réduction des nitrates. Toutefois, aucuns des travaux ne rapportent l'utilisation de matériaux POMs-NPs pour cela, mais plutôt de bi-métaux notamment avec du cuivre (le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  étant reconnu comme un des meilleurs catalyseurs pour la réduction des nitrates),<sup>128–131</sup> ou des POMs substitués par des centres métalliques  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , ...<sup>132–134</sup>



**Figure 36 : Voltammogramme cyclique à pH 0.3 (0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) d'une électrode de carbone vitreux modifié par des NPs de Pd stabilisées par  $\text{H}_4\text{PV}^{\text{IV}}\text{W}_{17}\text{O}_{62}$ . Inset : le logarithme de la densité de courant varie linéairement avec la surtension lors de la formation de  $\text{H}_2$ .<sup>127</sup>**

Un autre champ d'applications visé par ces matériaux est leur usage en tant que biosenseurs pour, par exemple, la détection du peroxyde d'hydrogène.<sup>135</sup> Enfin, un dernier champ serait le transport de principes actifs, non pas avec des nanoparticules de métaux nobles, mais en utilisant des systèmes POMs/molécules dérivées de la chimie des sucres comme par exemple un dérivé de la chitosane.<sup>136</sup> Des autres systèmes plus complexes à trois composants comme NPs@POMs-CNT (*carbon nanotubes*) montrent également des activités catalytiques améliorées suite à l'effet synergique de chacun des composés pour l'oxydation du méthanol ou de l'acide formique par exemple.<sup>137,138</sup>

Les applications de ces matériaux ne vont pas s'arrêter à ces quelques exemples présentés ci-dessus. Les exemples mentionnés ne sont qu'un reflet de l'intérêt de ces matériaux que l'on peut trouver dans la littérature. En effet, suivant le type de POM ou la nature du métal, son pouvoir catalytique ne sera pas le même, comme l'ont montré Kulesza et al. sur l'ORR en utilisant des NPs de Pt,<sup>139,140</sup>



## Références Bibliographiques

---

- (1) *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1.
- (2) Yu, H.-H.; Cui, X.-B.; Cui, J.-W.; Kong, L.; Duan, W.-J.; Xu, J.-Q.; Wang, T.-G. *Dalton Trans.* **2008**, 33, 195–197.
- (3) Mialane, P.; Dolbecq, A.; Lisnard, L.; Mallard, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2398–2401.
- (4) Jolivet, J. P. *De la solution à l'oxyde, Condensations des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes*; Interéditi.; CNRS Ed., 1994; p. 36.
- (5) Berzelius, J. J. *Ann. Phys.* **1826**, 82, 369–392.
- (6) Keggin, J. F. *Nature* **1933**, 131, 908–909.
- (7) Lv, H.; Geletii, Y. V.; Zhao, C.; Vickers, J. W.; Zhu, G.; Luo, Z.; Song, J.; Lian, T.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7572–7589.
- (8) Mizuno, N.; Kamata, K. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2358–2370.
- (9) Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 327–358.
- (10) Prudent, R.; Moucadel, V.; Laudet, B.; Barette, C.; Lafanechère, L.; Hasenknopf, B.; Li, J.; Bareyt, S.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M.; Gouzerh, P.; Cochet, C. *Chem. Biol.* **2008**, 15, 683–692.
- (11) Oms, O.; Dolbecq, A.; Mialane, P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7497–7536.
- (12) Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7623–7646.
- (13) Yamase, T. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 307–326.
- (14) Bessonov, A. .; Fedosseev, A. .; Krupa, J.-C.; Shirokova, I. .; Budantseva, N. . *J. Solid State Chem.* **2002**, 169, 182–188.
- (15) Huang, P.; Qin, C.; Su, Z.-M.; Xing, Y.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Lan, Y.-Q.; Wang, E.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14004–14010.
- (16) Lin, Z.-G.; Wang, B.; Cao, J.; Chen, B.-K.; Gao, Y.-Z.; Chi, Y.-N.; Xu, C.; Huang, X.-Q.; Han, R.-D.; Su, S.-Y.; Hu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4435–4437.
- (17) Izarova, N. V; Vankova, N.; Heine, T.; Biboum, R. N.; Keita, B.; Nadjio, L.; Kortz, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1886–1889.
- (18) Nyman, M.; Bonhomme, F.; Alam, T. M.; Rodriguez, M. A.; Cherry, B. R.; Krumhansl, J. L.; Nenoff, T. M.; Sattler, A. M. *Science* **2002**, 297, 996–998.
- (19) Müller, A.; Sessoli, R.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Meyer, J.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Westphal, J.; Hovemeier, K.; Rohlfing, R.; Döring, J.; Hellweg, F.; Beugholt, C.; Schmidtman, M. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5239–5250.
- (20) Rowsell, J.; Nazar, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3777–3778.
- (21) Contant, R.; Herve, G. *Rev. Inorg. Chem.* **2002**, 22, 63–111.
- (22) Tézé, A.; Hervé, G. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 85.
- (23) Dawson, B. *Acta Cryst.* **1953**, 6, 113–126.
- (24) Baker, L. C. W.; Figgis, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3794–3797.
- (25) Contant, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 41–50.

## Chapitre I – Repères bibliographiques

- (26) Contant, R.; Teze, A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4610–4614.
- (27) Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009–6048.
- (28) Mitchell, S. G.; de la Fuente, J. M. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18091–18100.
- (29) Wei, M.; Wang, X.; Duan, X. *Chemistry* **2013**, *19*, 1607–1616.
- (30) Kortz, U.; Tézé, A.; Hervé, G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2038–2042.
- (31) Car, P.-E.; Spingler, B.; Weyeneth, S.; Patscheider, J.; Patzke, G. R. *Polyhedron* **2013**, *52*, 151–158.
- (32) Kholdeeva, O. A.; Maksimov, G. M.; Maksimovskaya, R. I.; Vanina, M. P.; Trubitsina, T. A.; Naumov, D. Y.; Kolesov, B. A.; Antonova, N. S.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7224–7234.
- (33) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 361–394.
- (34) Robert, F.; Leyrie, M.; Hervé, G. *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 358–362.
- (35) Weakley, T. J. R.; Evans, H. T.; Showell, J. S.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 139–140.
- (36) Bösing, M.; Loose, I.; Pohlmann, H.; Krebs, B. *Chem. A Eur. J.* **1997**, *3*, 1232–1237.
- (37) Yamase, T.; Fukaya, K.; Nojiri, H.; Ohshima, Y. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7698–7704.
- (38) Kortz, U.; Matta, S. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 815–817.
- (39) Zhao, J.-W.; Jia, H.-P.; Zhang, J.; Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y. *Chemistry* **2007**, *13*, 10030–10045.
- (40) Sakai, Y.; Ohta, S.; Shintoyo, Y.; Yoshida, S.; Taguchi, Y.; Matsuki, Y.; Matsunaga, S.; Nomiya, K. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6575–6583.
- (41) Mal, S. S.; Bassil, B. S.; Ibrahim, M.; Nellutla, S.; van Tol, J.; Dalal, N. S.; Fernández, J. A.; López, X.; Poblet, J. M.; Biboum, R. N.; Keita, B.; Kortz, U. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11636–11645.
- (42) Kurashina, T.; Aoki, S.; Hirasawa, R.; Hasegawa, T.; Kasahara, Y.; Yoshida, S.; Yoza, K.; Nomiya, K. *Dalton Trans.* **2009**, 5542–5550.
- (43) Almeida Paz, F. A.; Balula, M. S. S.; Cavaleiro, A. M. V.; Klinowski, J.; Nogueira, H. I. S. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, i28–i31.
- (44) Granadeiro, C. M.; de Castro, B.; Balula, S. S.; Cunha-Silva, L. *Polyhedron* **2013**, *52*, 10–24.
- (45) Lu, M.; Nolte, W. M.; He, T.; Corley, D. A.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 442–446.
- (46) Song, Y.-F.; McMillan, N.; Long, D.-L.; Kane, S.; Malm, J.; Riehle, M. O.; Pradeep, C. P.; Gadegaard, N.; Cronin, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1340–1341.
- (47) El Moll, H.; Dolbecq, A.; Mbomekalle, I. M.; Marrot, J.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Mialane, P. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2291–2302.
- (48) Proust, A.; Matt, B.; Villanneau, R.; Guillemot, G.; Gouzerh, P.; Izzet, G. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7605–7622.
- (49) Oms, O.; Hakouk, K.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S.; Dolbecq, A.; Palacin, T.; Nadjo, L.; Keita, B.; Marrot, J.; Mialane, P. *Chem. Commun.* **2012**, 12103–12105.
- (50) Saad, A.; Oms, O.; Marrot, J.; Dolbecq, A.; Hakouk, K.; El Bekkachi, H.; Jobic, S.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Garrot, D.; Boukheddaden, K.; Liu, R.; Zhang, G.; Keita, B.; Mialane, P. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4748–4758.
- (51) Pradeep, C. P.; Long, D.-L.; Newton, G. N.; Song, Y.-F.; Cronin, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4388–4391.

## Chapitre I – Repères bibliographiques

- (52) Pradeep, C. P.; Misdrahi, M. F.; Li, F.-Y.; Zhang, J.; Xu, L.; Long, D.-L.; Liu, T.; Cronin, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8309–8313.
- (53) Hou, Y.; Abrams, B. L.; Vesborg, P. C. K.; Björketun, M. E.; Herbst, K.; Bech, L.; Setti, A. M.; Damsgaard, C. D.; Pedersen, T.; Hansen, O.; Rossmeisl, J.; Dahl, S.; Nørskov, J. K.; Chorkendorff, I. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 434–438.
- (54) Marrot, J.; Pilette, M. A.; Haouas, M.; Floquet, S.; Taulelle, F.; López, X.; Poblet, J. M.; Cadot, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1724–1737.
- (55) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Pino-Chamorro, J. A.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3725–3735.
- (56) Llusar, R.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4837–4846.
- (57) Llusar, R.; Polo, V.; Velez, E.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8045–8055.
- (58) Duval, S.; Marrot, J.; Simonnet-Jégat, C.; Mbomekallé, I. M.; Sokolov, M.; Cadot, E. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3174–3184.
- (59) Sokolov, M. N.; Peresypkina, E. V.; Kalinina, I. V.; Virovets, A. V.; Korenev, V. S.; Fedin, V. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5446–5454.
- (60) Rodriguez-Albelo, L. M.; Ruiz-Salvador, A. R.; Sampieri, A.; Lewis, D. W.; Gómez, A.; Nohra, B.; Mialane, P.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Mellot-Draznieks, C.; Ngo Biboum, R.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16078–16087.
- (61) Yuan, L.; Qin, C.; Wang, X.; Li, Y.; Wang, E. *Dalton Trans.* **2009**, 4169–4175.
- (62) Zheng, S.-T.; Zhang, J.; Yang, G.-Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3909–3913.
- (63) Dolbecq, A.; Mellot-Draznieks, C.; Mialane, P.; Marrot, J.; Férey, G.; Sécheresse, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3009–3018.
- (64) Müller, A.; Sarkar, S.; Shah, S.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Kögerler, P.; Hauptfleisch, B.; Trautwein, A.; Schünemann, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3238–3241.
- (65) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Beugholt, C.; Kögerler, P.; Lu, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1220–1223.
- (66) Müller, A.; Beckmann, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Dress, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162–1167.
- (67) Schäffer, C.; Merca, A.; Bögge, H.; Todea, A. M.; Kistler, M. L.; Liu, T.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 149–153.
- (68) Todea, A. M.; Merca, A.; Bögge, H.; Glaser, T.; Engelhardt, L.; Prozorov, R.; Luban, M.; Müller, A. *Chem. Commun.* **2009**, 3351–3353.
- (69) Yan, J.; Gao, J.; Long, D.-L.; Miras, H. N.; Cronin, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11410–11411.
- (70) Schaming, D.; Allain, C.; Farha, R.; Goldmann, M.; Lobstein, S.; Giraudeau, A.; Hasenknopf, B.; Ruhlmann, L. *Langmuir* **2010**, *26*, 5101–5109.
- (71) Schaming, D.; Farha, R.; Xu, H.; Goldmann, M.; Ruhlmann, L. *Langmuir* **2011**, *27*, 132–143.
- (72) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (73) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (74) Lal, S.; Clare, S. E.; Halas, N. J. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1842–1851.

## Chapitre I – Repères bibliographiques

- (75) Colombo, M.; Carregal-Romero, S.; Casula, M. F.; Gutiérrez, L.; Morales, M. P.; Böhm, I. B.; Heverhagen, J. T.; Prosperi, D.; Parak, W. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4306–4334.
- (76) Pai, R. K.; Cotlet, M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1674–1681.
- (77) Glanz, J. *Science* **1995**, *269*, 1363–1364.
- (78) Reetz, M. T.; Winter, M.; Dumpich, G.; Lohau, J.; Friedrichowski, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4539–4540.
- (79) Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096–2126.
- (80) Sadakane, M.; Steckhan, E. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 219–238.
- (81) Keita, B.; Liu, T.; Nadjó, L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 19–33.
- (82) Ciabrini, J. P.; Contant, R.; Fruchart, J. M. *Polyhedron* **1983**, *2*, 1229–1233.
- (83) Mandal, S.; Rautaray, D.; Sastry, M. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 3002–3005.
- (84) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1911–1914.
- (85) Mandal, S.; Selvakannan, P. R.; Pasricha, R.; Sastry, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8440–8441.
- (86) Troupis, A.; Triantis, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5579–5586.
- (87) Barna, A. V.; Lampeka, Y. D. *Theor. Exp. Chem.* **2011**, *47*, 14–20.
- (88) Zhang, G.; Keita, B.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Sécheresse, F.; Miserque, F.; Nadjó, L. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5821–5823.
- (89) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjó, L.; Haut, C. *Electrochem. commun.* **2004**, *6*, 978–983.
- (90) Zhang, J.; Ting, B. P.; Koh, Y. T.; Ying, J. Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4688–4693.
- (91) Zhang, J.; Keita, B.; Nadjó, L.; Mbomekalle, I. M.; Liu, T. *Langmuir* **2008**, *24*, 5277–5283.
- (92) D'Souza, L.; Noeske, M.; Richards, R. M.; Kortz, U. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *394*, 157–165.
- (93) Hegde, S.; Joshi, S.; Mukherjee, T.; Kapoor, S. *Mater. Sci. Eng. C* **2013**, *33*, 2332–2337.
- (94) Keita, B.; Brudna Holzle, L. R.; Ngo Biboum, R.; Nadjó, L.; Mbomekalle, I. M.; Franger, S.; Berthet, P.; Brisset, F.; Miserque, F.; Eked, G. a. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1201–1204.
- (95) Weinstock, I. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 113–170.
- (96) Wang, Y.; Zeiri, O.; Sharet, S.; Weinstock, I. A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7436–7438.
- (97) Zhang, G.; Keita, B.; Biboum, R. N.; Miserque, F.; Berthet, P.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Catala, L.; Nadjó, L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8639–8644.
- (98) Dolbecq, A.; Compain, J.-D.; Mialane, P.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Keita, B.; Holzle, L. R. B.; Miserque, F.; Nadjó, L. *Chem. A Eur. J.* **2009**, *15*, 733–741.
- (99) Ernst, A. Z.; Sun, L.; Wiaderek, K.; Kolary, A.; Zoladek, S.; Kulesza, P. J.; Cox, J. A. *Electroanal.* **2007**, *19*, 2103–2109.
- (100) Kishore, P. S.; Viswanathan, B.; Varadarajan, T. K. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 5188–5197.
- (101) Rindl, M. *S. Afr. J. Sci.* **1916**, *11*, 362–366.
- (102) Chalkley, L. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 1084–1086.
- (103) Papaconstantinou, E.; Dimotikali, D.; Politou, A. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *43*, 155–158.
- (104) Papaconstantinou, E. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 1–31.
- (105) Troupis, a.; Hiskia, a.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal. B* **2004**, *52*, 41–48.
- (106) Troupis, a.; Hiskia, a.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal. B* **2003**, *42*, 305–315.
- (107) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 361–363.

## Chapitre I – Repères bibliographiques

- (108) Gkika, E.; Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 4242–4248.
- (109) Troupis, A.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 851–857.
- (110) Troupis, a; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 5355–5362.
- (111) Yamase, T.; Sasaki, R.; Ikawa, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 628–634.
- (112) Yamase, T. *Polyhedron* **1986**, *5*, 79–86.
- (113) Moores, A.; Goettmann, F. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1121–1132.
- (114) Link, S.; El-Sayed, M. a. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212–4217.
- (115) Ung, T.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3441–3452.
- (116) Amendola, V.; Bakr, O. M.; Stellacci, F. *Plasmonics* **2010**, *5*, 85–97.
- (117) Teranishi, T.; Miyake, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 594–600.
- (118) Lin, Y.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8335–8353.
- (119) Lin, Y.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4891–4910.
- (120) Maayan, G.; Neumann, R. *Chem. Commun.* **2005**, 4595–4597.
- (121) Zheng, X.; Zhang, L.; Li, J.; Luo, S.; Cheng, J.-P. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12325–12327.
- (122) Maayan, G.; Neumann, R. *Catal. Letters* **2008**, *123*, 41–45.
- (123) De bruyn, M.; Neumann, R. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1624–1628.
- (124) Kogan, V.; Aizenshtat, Z.; Popovitz-Biro, R.; Neumann, R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3529–3532.
- (125) Mandal, S.; Das, A.; Srivastava, R.; Sastry, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 2408–2413.
- (126) Keita, B.; Zhang, G.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Secheresse, F.; Miserque, F.; Nadjo, L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8145–8148.
- (127) Biboum, R. N.; Keita, B.; Franger, S.; Nanseu Njiki, C. P.; Zhang, G.; Zhang, J.; Liu, T.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Materials* **2010**, *3*, 741–754.
- (128) Pronkin, S. N.; Simonov, P. a.; Zaikovskii, V. I.; Savinova, E. R. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *265*, 141–147.
- (129) Reyter, D.; Bélanger, D.; Roué, L. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *622*, 64–72.
- (130) Reyter, D.; Bélanger, D.; Roué, L. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 290–297.
- (131) Barrabés, N.; Frare, A.; Föttinger, K.; Urakawa, A.; Llorca, J.; Rupprechter, G. *Appl. Clay Sci.* **2012**, *69*, 1–10.
- (132) Keita, B.; Martyr Mbomekalle, I.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochem. commun.* **2001**, *3*, 267–273.
- (133) Pichon, C.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Rivière, E.; Keita, B.; Nadjo, L.; Sécheresse, F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5292–5301.
- (134) Jabbour, D.; Keita, B.; Nadjo, L.; Kortz, U.; Mal, S. *Electrochem. commun.* **2005**, *7*, 841–847.
- (135) Liu, R.; Li, S.; Yu, X.; Zhang, G.; Zhang, S.; Yao, J.; Keita, B.; Nadjo, L.; Zhi, L. *Small* **2012**, *8*, 1398–1406.
- (136) Geisberger, G.; Paulus, S.; Gyenge, E. B.; Maake, C.; Patzke, G. R. *Small* **2011**, *7*, 2808–2814.
- (137) Li, S.; Yu, X.; Zhang, G.; Ma, Y.; Yao, J.; Keita, B.; Louis, N.; Zhao, H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2282–2287.
- (138) Liu, R.; Li, S.; Yu, X.; Zhang, G.; Zhang, S.; Yao, J.; Zhi, L. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3319–3322.
- (139) Włodarczyk, R.; Chojak, M.; Miecznikowski, K.; Kolary, A.; Kulesza, P. J.; Marassi, R. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 802–809.

## Chapitre I – Repères bibliographiques

- (140) Chojak, M.; Kolary-Zurowska, A.; Włodarczyk, R.; Miecznikowski, K.; Karnicka, K.; Palys, B.; Marassi, R.; Kulesza, P. J. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 5574–5581.

## Liste des figures et des tableaux

Figure 1 : Représentation polyédrique des isopolyoxométallates : (a) $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ , (b) $[M_6O_{19}]^{n-}$ , (c) $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ .....	8
Figure 2 : Représentation polyédrique des hétéropolyoxométallates de type : (a) Keggin, (b) Dawson, (c) Anderson.....	9
Figure 3 Représentations de POMs non conventionnels : (a) $[Pd_{15}(SeO_3)_{10}(\mu_3-O)_{10}]^{10-}$ , (b) $[Au_4As_4O_{20}]^{8-}$ , (c) $[(SiOH)_2Si_2Nb_{16}O_{56}]^{14-}$ , (d) $[V_{18}O_{42}X]^{12-}$ .....	10
Figure 4 : Représentation polyédrique et éclatée d'une triade $\{M_3O_{13}\}$ .....	10
Figure 5 : Représentations polyédriques des isomères de la structure Keggin .....	11
Figure 6 : Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure Keggin .....	11
Figure 7 : Relation d'interconversion entre les différents anions silicotungstates dérivés de la structure Keggin.....	12
Figure 8 : Représentation polyédrique des isomères (a) $\{A-\alpha-XM_9\}$ et (b) $\{B-\alpha-XM_9\}$ .....	13
Figure 9 : Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure Dawson : (a) $\{\alpha_1-P_2W_{17}\}$ , (b) $\{\alpha_2-P_2W_{17}\}$ , (c) $\{\alpha-P_2W_{15}\}$ , (d) $\{\alpha-P_2W_{12}\}$ .....	14
Figure 10 : Relation d'interconversion entre les différentes espèces lacunaires de la famille des phosphotungstates dérivés de la structure Dawson.....	15
Figure 11 : Insertion d'un cation métallique dans la lacune d'un dérivé monovacant de type Keggin : (a) $\alpha-[X^{n+}M_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$ , (b) $\alpha-[XM_{11}M^{m+}O_{40}]^{(12-m-n)-}$ .....	16
Figure 12 : Représentation polyédrique de la chaîne 1D $[\alpha-Mn_2SiW_{10}O_{38}]^{7-}$ . <sup>31</sup> .....	17
Figure 13 : Représentation structurales des différents complexes sandwichs (a) d'Hervé, (b) de Weakley, (c) de Krebs.....	17
Figure 14 : Représentation structurale de composés à autres topologies : (a) $[(SbW_9O_{33})_2(MnCl)_6]^{12-}$ , (b) $[(SiW_{11}MnO_{38}OH)_3]^{15-}$ , (c) $[(Fe^{II}_{1.5}Fe^{III}_{12}(OH)_{12}(PO_4)_4)(B-\alpha-PW_9O_{34})_4]^{21-}$ .....	18
Figure 15 : Représentation de divers complexes à base type Dawson : (a) $[(P_8W_{48}O_{184})Cu_{20}X(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{25-}$ , (b) $[(P_2W_{15}Ti_3O_{60.5})_4(NH_4)]^{35-}$ .....	19
Figure 16 : Représentation polyédrique du trimère $[\{\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}(Si_2O)\}_3(\mu-O)_3]^{18-}$ .....	19
Figure 17 : Représentation polyédrique de complexes substitués par des lanthanides : (a) $[Lu(SiW_{11}O_{39})_2]^{13-}$ , (b) $[Ce(\alpha_2-P_2W_{17}O_{61})(H_2O)_4]_2^{14-}$ , (c) $[P_8W_{48}O_{184}(H_4W_4O_{12})_2Ce_2(H_2O)_{10}]^{25-}$ .....	20

Figure 18 : Fonctionnalisation directe vs. post-fonctionnalisation de POMs (figure issue de la référence <sup>48</sup> ). .....	21
Figure 19 : Représentation semipolyédrique des POMs hybrides de type Anderson : (a) $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})]^{3-}$ , (b) $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]^{3-}$ , (c) $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})(\text{SN})]^{3-}$ .....	22
Figure 20 : Greffage d'un trisalkoxo sur le POM Dawson $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\}$ .....	22
Figure 21 : Formation de vésicules à partir de $[(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{59}(\text{OCH}_3)_3\text{CCH}_2)_2]^{12-}$ (figure issue de la référence <sup>52</sup> ). .....	23
Figure 22 : Représentation structurale des entités oxothiomoalybdiques : (a) $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$ , (b) $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ .....	23
Figure 23 : Représentation semipolyédrique des complexes : (a) $[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)_3]^{12-}$ , (b) $[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_4(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)_6]^{24-}$ , (c) $[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_6(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)_9]^{36-}$ .....	24
Figure 24 : Représentation semipolyédrique de POMOFs 2D : (a) $\{\text{Ag}_3(2,2'\text{-bipy})_2(4,4'\text{-bipy})_2\}$ , $\{\text{Ag}(2,2'\text{-bipy})_2\}$ , $\{\text{Ag}(2,2'\text{-bipy})\}$ , $[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]$ (figure issue de la référence <sup>61</sup> ), (b) $\{[\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})][\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})](1,4\text{-BDC})_{1,5}\}$ (figure issue de la référence <sup>62</sup> ) et 3D : (c) $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{35}(\text{OH})_5\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4(\text{trim})_2]$ (figure issue de la référence <sup>63</sup> ). (bipy = bipyridine, en = éthylène diamine, 1,4-BDC = acide benzène-1,4-dicarboxylique, trim = trimesate).....	25
Figure 25 : Exemples de structures de polyoxomolybdates géants : $\{\text{Mo}_{132}\}$ , $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ , $\{\text{Mo}_{176}\}$ et $\{\text{Mo}_{368}\}$ . .....	26
Figure 26 : Représentation du copolymère POM – porphyrine (figure issue de la référence <sup>70</sup> ). .....	27
Figure 27 : Représentation structurale du fullerène $\text{C}_{60}$ et d'un nanotube de carbone simple paroi.....	28
Figure 28 : Schéma présentant les deux types d'approches pour la synthèse de nanoparticules. ....	28
Figure 29 : Schéma de synthèse des NPs core@shell Au@Ag à l'aide d'un POM de type Keggin (PTA : phosphotungstic acid) (figure issue de la référence <sup>85</sup> ). .....	31
Figure 30 : Morphologies obtenues par TEM de NPs métalliques obtenues via un POM réduit : (a) NPs d'or, <sup>84</sup> (b) NPs de platine (figures issues de la référence <sup>84</sup> ), (c) nanofils d'argent, (d) Ag@POM (figures issues de la référence <sup>88</sup> ), (e) Au@Ag (figure issue de la référence <sup>85</sup> ) et (f) nanocubes d'or (figure issue de la référence <sup>93</sup> ). .....	32
Figure 31 : Variation du taux de formation de $\text{P}_2\text{Mo}_{18}^{8-}$ par photoréduction de $\text{P}_2\text{Mo}_{18}^{6-}$ : (a) en fonction du pH ; (b) en fonction de la concentration initiale de $\text{P}_2\text{Mo}_{18}^{6-}$ pour différentes	



concentrations d'isopropanol ; (c) en fonction de la longueur d'onde (figures issues de la référence <sup>103</sup> ). .....	34
Figure 32 : Différents spectres UV-visible :(a) SPB typique de nanoparticules de métaux nobles (coll = colloidal) (figure issue de la référence <sup>84</sup> ), (b) influence de la taille de nanoparticules d'or sur la SPB (figure issue de la référence <sup>114</sup> ), (c) influence de la distance interparticulaire de NPs d'or sur la SPB (figure issue de la référence <sup>115</sup> ). .....	36
Figure 33 : Diffractogrammes typiques de nanoparticules de : (a) Pd <sup>0</sup> (figure issue de la référence <sup>117</sup> ), (b) Au <sup>0</sup> (figure issue de la référence <sup>92</sup> ). .....	37
Figure 34 : Voltammogramme cyclique à pH 7.0 (0.4 M tampon phosphate salin) montrant une ORR typique sur une électrode de carbone vitreux modifiée avec des NPs d'or stabilisées par $\beta$ -PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>7-</sup> . Le CV en absence d'oxygène est également montré (figure issue de la référence <sup>97</sup> ). .....	39
Figure 35 : Voltammogrammes cycliques montrant l'oxydation d'alcools : (a) oxydation du méthanol sur électrode modifiée par des NPs de Pt dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M ; (b) oxydation de l'éthanol sur électrode modifiée par des NPs de Pd dans KOH 1 M (figures issues de la référence <sup>126</sup> ). .....	40
Figure 36 : Voltammogramme cyclique à pH 0.3 (0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) d'une électrode de carbone vitreux modifié par des NPs de Pd stabilisées par H <sub>4</sub> PV <sup>IV</sup> W <sub>17</sub> O <sub>62</sub> . Inset : le logarithme de la densité de courant varie linéairement avec la surtension lors de la formation de H <sub>2</sub> . <sup>127</sup> .....	41
 Tableau 1 : Tailles moyennes de NPs d'argent en fonction de la concentration initiale en POM et en Ag <sup>+</sup> (tableau issu de la référence <sup>86</sup> ). .....	33

CHAPITRE II  
SYNTHESES ET ETUDES ELECTROCHIMIQUES  
DES POLYOXOMETALLATES



## Chapitre II - Synthèses et études électrochimiques des polyoxométallates

### Introduction

Comme dit précédemment, les POMs sont souvent considérés comme des oxydes moléculaires solubles. Leur taille, leur forme et/ou leur composition chimique vont déterminer leurs utilisations dans des domaines d'applications spécifiques.

L'étude s'est ici focalisée sur différents tungstophosphates de la famille Dawson (figure 1). Contant et al. ont d'ailleurs montré qu'il était possible de substituer de 1 à 6 centres tungstiques par des centres molybdiques et/ou vanadiques de manières très sélectives.<sup>1</sup> Le choix de s'intéresser aux POMs de la famille Dawson s'explique par le fait qu'ils ont été moins utilisés que ceux de la famille Keggin dans de nombreux domaines, comme la synthèse de NPs par exemple. Il y a donc encore beaucoup de choses à explorer au niveau de leurs différentes propriétés. Comme présenté dans le chapitre précédent, il est possible d'obtenir trois principales structures lacunaires pour cette famille : le mono-lacunaire, le tri-lacunaire et l'hexa-lacunaire. Le travail s'est porté sur l'étude de ces trois espèces totalement substituées soit par des centres molybdiques, soit par des centres vanadiques :  $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18-x}\text{M}_x\}$  (où  $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$  ou  $\text{V}^{\text{V}}$  et  $x = 1, 3$  ou  $6$ ). En effet, il est bien connu que les centres molybdiques ou vanadiques sont plus facilement réduits que les centres tungstiques. De plus, en fonction du nombre de ces substituants, il sera plus aisé de contrôler le nombre d'électrons transférés au POM.

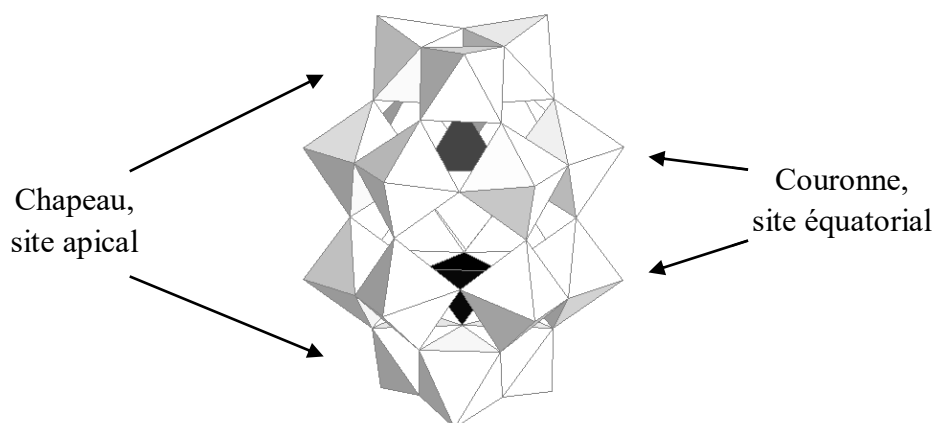


Figure 1 : Représentation polyédrique de l'isomère  $\alpha$  de la structure de Dawson

Dans un second temps, ces études sur les POMs phosphotungstates de la famille Dawson ont été complétées par l'étude de systèmes analogues silicotungstates de la famille Keggin:  $[\alpha\text{-SiW}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{40}]^{4-}$  ( $x = 1, 2$  et  $3$ ).

## II.1. Synthèses et caractérisations physico-chimiques

### II.1.1. $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ et de ses dérivés lacunaires $\alpha_1\text{-}$ et $\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ , $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et $\alpha\text{-}[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$

Les synthèses des différents composés utilisés dans cette étude sont très bien connues et certaines d'entre elles ont même bénéficiées d'optimisation ces dernières années.<sup>2-5</sup> La synthèse de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  se fait par addition progressive de HCl à un mélange de tungstate de sodium et d'acide phosphorique. La précipitation du POM est faite par ajout de KCl. Le produit sous forme de poudre est de très bonne pureté, toutefois il est possible de le recristalliser dans l'eau. La synthèse des différents dérivés lacunaires se fait par action d'une base plus ou moins forte suivant le nombre de lacunes voulues (figure 2).<sup>6</sup> La première étape de l'hydrolyse de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  par le bicarbonate de potassium va engendrer le départ d'une entité  $\text{WO}^{4+}$  en site apical (chapeau) et donc donner le  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ . L'isomère  $\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}$  quant à lui, est obtenu à partir de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}$  (voir ci-après). Par ailleurs, il s'isomérisse lentement tout seul en solution pour donner le  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ . Le  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}$  s'obtient par action du carbonate de sodium sur  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ . Il correspond au départ des trois entités en positions apicales. Enfin, le  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}$  s'obtient par hydrolyse alcaline par action successives de deux bases : le tris(hydroxyméthyl)aminométhane (THAM ou encore tris) puis le carbonate de potassium. Il en résulte la perte de six entités  $\{\text{WO}_x\}$  sur une « face » du POM : une de chaque chapeau et deux de chaque couronne. L'ion  $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$  est notamment le précurseur de la synthèse du célèbre  $\text{P}_8\text{W}_{48}$ .<sup>7</sup> Comme dit auparavant,  $\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}$  est obtenu à partir de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}$  mis en présence de tungstate de lithium uniquement ( $\text{Li}^+$  va occuper le dernier site vacant et ainsi stabiliser l'ion monocavant).<sup>3</sup>

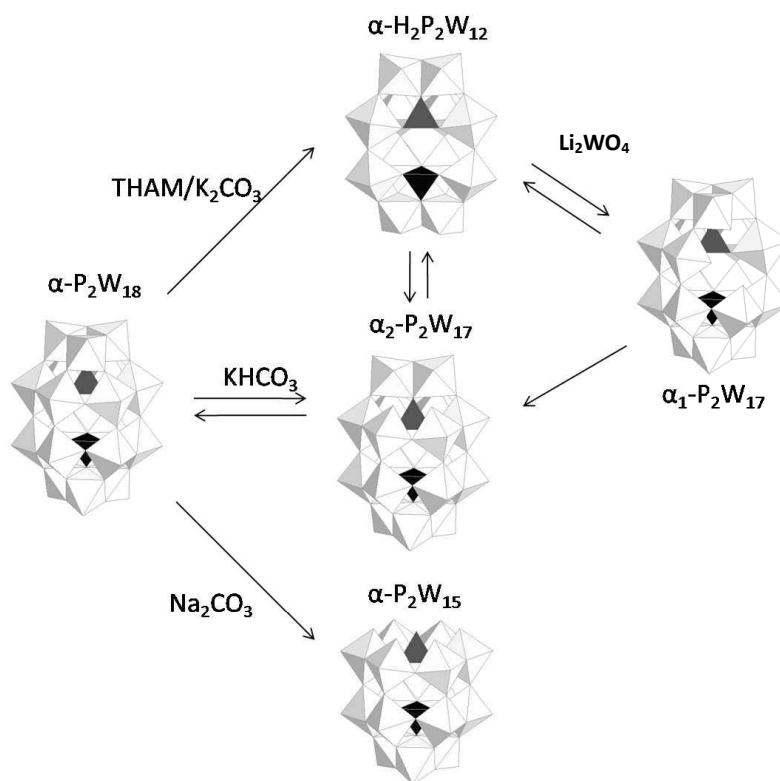


Figure 2 : Schéma présentant les voies de synthèses des différentes espèces lacunaires

### II.1.2. Dérivés substitués de la famille Dawson $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18-x}\text{M}_x$ (où $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$ ou $\text{V}^{\text{V}}$ et $x = 1, 3$ ou $6$ )

Les dérivés molybdiques ou vanadiques de la famille polytungstate Dawson sont bien connus et les voies de synthèses sont particulièrement aisées à mettre en place afin d'obtenir un produit pur (figure 3).<sup>2-4</sup>

Les molybdotungstophosphates sont obtenus en solution en traitant le dérivé lacunaire correspondant par un excès de molybdate de sodium en milieu acide HCl 1M. Pour les vanadotungstophosphates, la synthèse est légèrement différente : une solution de précurseur vanadate est préparée à partir de  $\text{HVO}_4^{2-}$ . Cette solution est ensuite mélangée à une solution de HCl 4M. Enfin le POM lacunaire est ajouté sous sa forme solide tout en chauffant jusqu'à complète dissolution. Le chauffage est maintenu quelques minutes avant de revenir à température ambiante. Tous ces composés sont précipités sous forme de sels de potassium grâce à l'ajout de KCl solide.

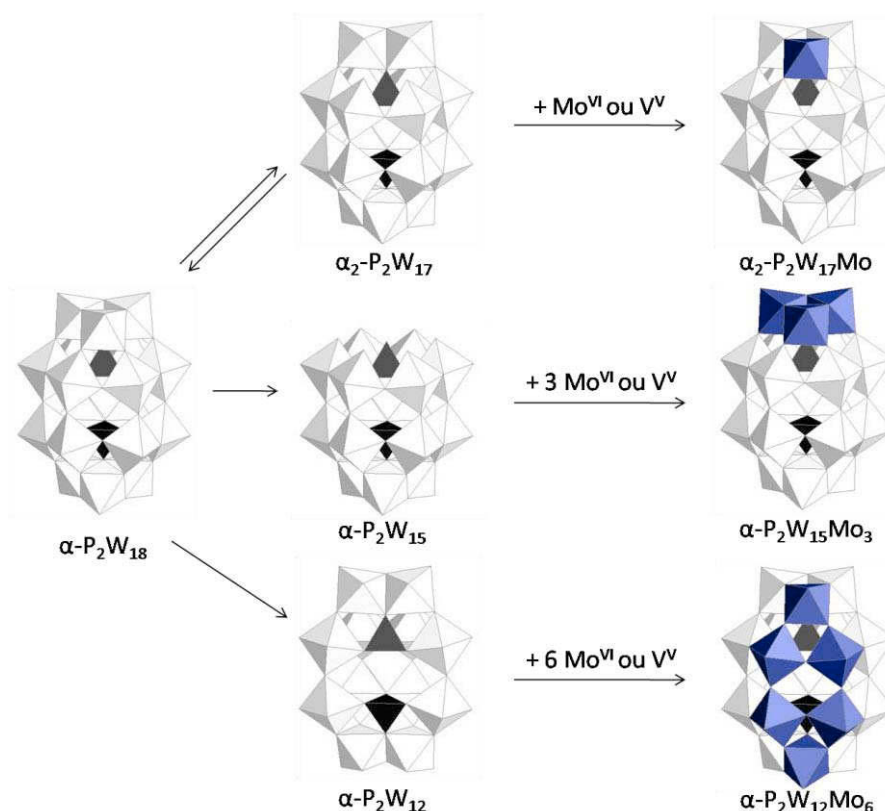


Figure 3 : Schéma de synthèses des espèces substituées

La RMN du phosphore est un moyen rapide et efficace pour déterminer la pureté du produit. De nombreuses études de RMN du phosphore et du tungstène ont d'ailleurs été faites par Contant et al.<sup>8-11</sup> en fonction de l'environnement des différents atomes de phosphore. On s'attend donc à avoir un seul pic de  $^{31}\text{P}$  pour les anions  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ ,  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{V}_6$ , et deux pics de même intensité pour les espèces  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$ ,  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{V}$ ,  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$  (cf. annexe II.1.2.).

Les spectres infrarouges (IR) (cf. annexe II.1.4.) des trois composés au molybdène sont très similaires entre eux et également avec leur parent  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ . En revanche, pour les espèces substituées au vanadium, l'ajout de centres vanadiques conduit à un changement dans l'allure des spectres infrarouges. En effet, pour les espèces molybdiques, la charge ne change pas puisque le molybdène est à son état d'oxydation +VI, en revanche pour les vanadiques, le vanadium est à un état d'oxydation +V, la charge va donc être de plus en plus négative au fur et à mesure que l'on incorpore des centres vanadiques. Le spectre de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{V}$  est similaire à celui de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ , alors que pour les tri- et hexa- substitués, le changement est de plus en plus important.

Les spectres UV-visible (cf. annexe II.1.3.) de tous ces composés mixtes-saturés sous leur forme oxydée présentent des caractéristiques similaires : on observe une forte absorbance dans le domaine de l'UV qui correspond à une transition de transfert de charge oxygène  $\rightarrow$  métal au sein du POM et aucune absorbance n'est observée dans le visible. Les composés réduits présentent quant à eux un tout autre comportement qui sera détaillé dans le prochain chapitre.

Afin de démontrer la spécificité des composés de la famille Dawson, nous avons décidé d'explorer parallèlement le comportement des dérivés molybdiques de la famille Keggin, les silicotungstates  $\alpha$ -SiW<sub>12-x</sub>Mo<sub>x</sub> (x = 1, 2 et 3). L'hétéroélément choisi est le silicium puisque les dérivés avec le phosphore ne sont pas stables en milieu 100% aqueux mais dans un mélange eau/dioxane.<sup>8</sup>

### II.1.3. Dérivés molybdiques de la famille Keggin [ $\alpha$ -SiW<sub>12-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> (x = 1, 2 et 3)

Les synthèses des espèces mono- et tri-substitués sont similaires à celles de la famille Dawson présentées précédemment. Les espèces lacunaires,  $\alpha$ -SiW<sub>11</sub> et  $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>, sont traitées par un excès de molybdate de sodium en milieu acide HCl 4M.<sup>12</sup> Les produits sont précipités sous forme de sels de potassium. En revanche, en ce qui concerne l'espèce di-substituée  $\alpha$ -SiW<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub>, la synthèse est différente étant donné que l'espèce di-lacunaire SiW<sub>10</sub>, est sous la forme d'isomère  $\gamma$ .<sup>13</sup> En effet, aucun isomère divacant  $\alpha$ -SiW<sub>10</sub> n'a été rapporté jusqu'alors. L'obtention de l'espèce  $\alpha$ -di-substitué est réalisée par la condensation de tungstate sur la lacune de l'ion  $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>.<sup>12,14</sup>

Lors de l'étude de ces composés, il a été envisagé de faire réagir l'ion lacunaire  $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>, synthétisé et caractérisé par Hervé et al.<sup>12</sup>, avec l'euprium. En effet, l'euprium, comme les autres lanthanides, est connu pour sa propension à former des dimères de stœchiométrie 2:1 en prenant un environnement octa-coordonné.<sup>15-18</sup> La résolution structurale par rayons-X nous permettra de confirmer la bonne structure du POM lacunaire initial.

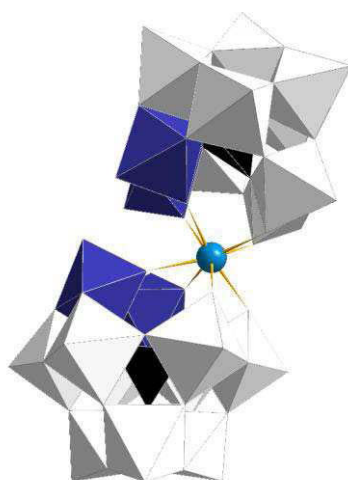
Le dimère K<sub>13</sub>[Eu( $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>39</sub>)<sub>2</sub>].21H<sub>2</sub>O est préparé par une méthode différente de celle décrite dans la littérature pour son homologue K<sub>13</sub>[Eu( $\alpha$ -SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>)<sub>2</sub>].18H<sub>2</sub>O.<sup>18,19</sup> En effet, le composé lacunaire [ $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> étant moins robuste que son homologue ne contenant pas de molybdène, il est nécessaire de procéder à température ambiante et en milieu tamponné (acétate, pH  $\sim$  4.7) afin d'éviter sa dégradation. De la même façon, l'ordre d'addition des réactifs est inversé, le composé [ $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> est ajouté par petites portions à une solution



contenant les ions  $\text{Eu}^{3+}$ . La constante de formation du composé  $[\text{Eu}(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39})_2]^{13-}$  est suffisamment élevée pour une réaction rapide du fragment lacunaire  $[\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}]^{8-}$  avec l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , ce qui prévient toute décomposition de celui-ci, car en définitive il ne reste pas libre en solution pendant un temps suffisamment long pour qu'il se décompose.<sup>20</sup> La synthèse d'un dimère  $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$  a donc été faite de la manière suivante : le précurseur d' $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , est dissous dans du tampon acétate,  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2$  est ensuite ajouté petit à petit (rapport molaire  $\text{Eu:POM} = 1:2$ ). Cette solution est agitée à température ambiante jusqu'à dissolution complète et est ensuite filtrée sur papier et laissée cristalliser à l'air. Au bout de quelques jours, des cristaux blancs en formes de baguettes apparaissent. On obtient 1.24 g de matériau blanc du composé  $\text{K}_{13}[\text{Eu}(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39})_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ , soit un rendement de 41%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1003(w), 940 (m), 884 (s), 813 (m), 755 (m), 713 (m), 528 (w).

Les différentes caractérisations physico-chimiques des trois espèces substituées sont présentées en annexe (cf. annexe II.2.). En revanche, en ce qui concerne le dimère d'euprium, elles sont présentées ci-dessous.

La résolution structurale par rayons-X nous a donc permis d'obtenir la structure du composé (figure 4) ainsi que ses caractéristiques cristallographiques (cf. annexe II.2.5.). Ce dimère est donc composé de deux entités monovacantes de types Keggin  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2$ , toutes deux connectées au centre  $\text{Eu}^{3+}$ . Ce dernier n'est, par conséquent, pas entièrement situé dans la lacune de chaque monomère. L'euprium est coordonné par huit atomes d'oxygène issus des fragments Keggin et se trouve en environnement carré antiprismatique.<sup>21</sup>



**Figure 4 : Représentation structurale du dimère  $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$**

La réponse en RMN  $^{183}\text{W}$  doit donc donner en théorie neuf pics en rapport à la symétrie de la molécule ( $C_2$ ). C'est bien ce que l'on observe sur les résultats (figure 5, tableau 1). La RMN du tungstène montre bien neuf pics, chacun avec une intégration correspondante à un tungstène. La multiplicité est cohérente avec la symétrie de la molécule. En effet, les neuf atomes de tungstène dans un fragment Keggin ne sont pas équivalents entre eux. On voit que deux pics sont fortement décalés vers  $-1200$  ppm ce qui nous permet de les attribuer aux atomes de tungstène directement liés à l'euprium, centre paramagnétique, par les ponts oxo. De plus, six pics sont relativement large ( $\sim 5\text{-}8$  Hz), probablement la conséquence d'une interaction paramagnétique résiduelle. Enfin, le dernier pic à  $-127.4$  ppm est très fin et est donc attribué à l'atome de tungstène le plus éloigné du centre euprium. La réponse en RMN de  $^{29}\text{Si}$  montre un pic unique à  $-71.9$  ppm, caractéristique d'un composé pur (cf. annexe II.2.5.).

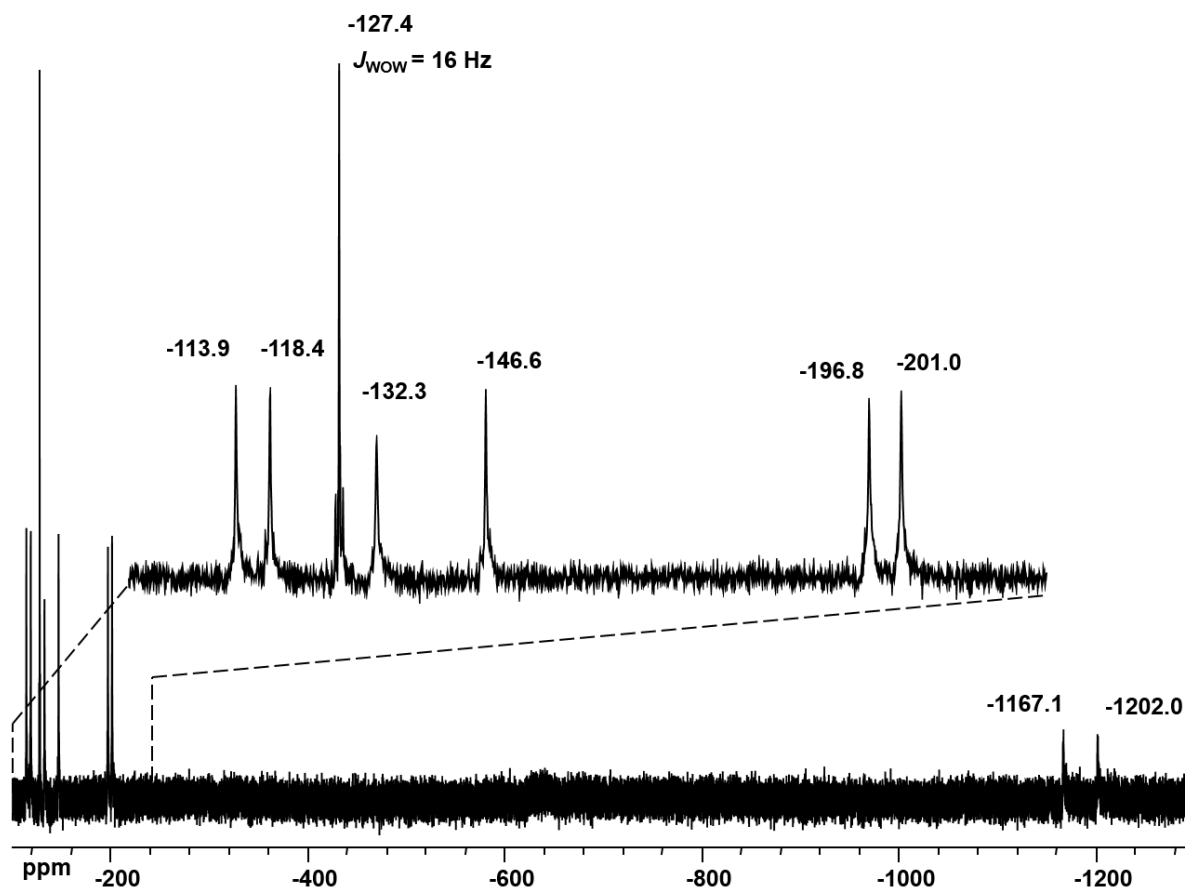


Figure 5 : Spectres RMN  $^{183}\text{W}$  du dimère  $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$

**Tableau 1 : Déplacement chimique (ppm) et intégration des pics RMN  $^{183}\text{W}$  du dimère  $[\text{Eu}(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39})_2]^{13-}$** 

$\delta$ / ppm	-113.9	-118.4	-127.4	-132.3	-146.6	-196.8	-201.0	-1167.1	-1202.0
Intégration	11%	11%	12%	10%	10%	14%	14%	8%	10%
Constante de couplage / Hz	5	5	1	6	5	8	7	19	24

Les analyses par spectroscopie IR (cf. annexe II.2.2.) et la comparaison avec le précurseur lacunaire  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}$  montre que les deux composés sont très proches, montrant ainsi que, dans le composé  $[\text{Eu}(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39})_2]^{13-}$ , l'ion  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}^{8-}$  conserve son caractère lacunaire. Cette observation est en accord avec la structure DRX qui montre que le remplissage de la lacune par le cation  $\text{Eu}^{3+}$  n'est que partiel.

La spectroscopie UV-Visible a permis, entre autres, de déterminer la stabilité en solution des différents composés en fonction du pH de la solution, mais aussi de les caractériser grâce aux principales bandes d'absorption observées (figure 6). Les POMs tungstiques et molybdiques, d'une façon générale, présentent une forte absorbance dans l'UV qu'ils soient sous leur forme oxydée ou réduite due au transfert de charges oxygène  $\rightarrow$  métal. Cette absorbance peut être modifiée par la présence d'un cation métallique "d" ou "f". Dans le cas du dimère  $[\text{Eu}(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39})_2]^{13-}$ , la présence du cation  $\text{Eu}^{3+}$  semble être à l'origine d'une modification de la forme de la bande d'absorption qui reste dans l'UV avec le pic principal qui se décale légèrement vers des longueurs d'ondes plus positives (231 nm à 236 nm) et le pic secondaire à 250 nm qui est mieux défini. Les spectres ont été normalisés à 1 pour le maximum de pic pour plus de clarté.

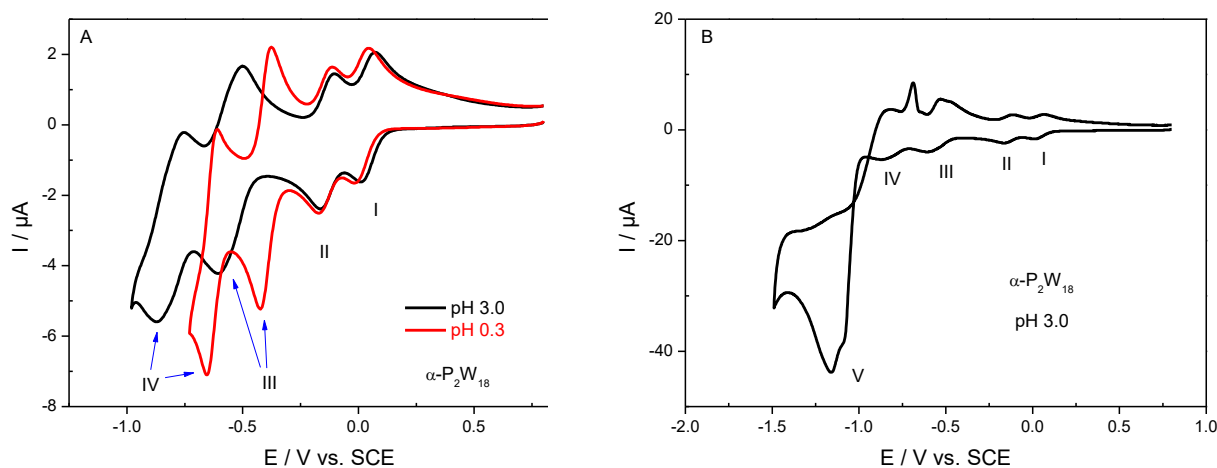
**Figure 6 : Spectres UV-visible du dimère,  $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$ , du précurseur d'euporium  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et de l'espèce lacunaire  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2$  à pH 4.7 (tampon acétate)**

## II.2. Etudes électrochimiques par voltammétrie cyclique et coulométrie à potentiel contrôlé en milieu aqueux ( $0 < \text{pH} < 3$ )

### II.2.1. Présentation de l'espèce saturée $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ et de ses dérivés lacunaires $\alpha_1\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ , $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et $\alpha\text{-[H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$

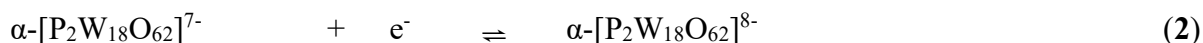
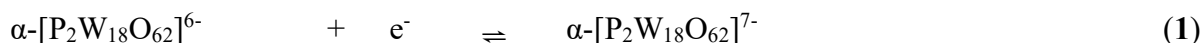
#### II.2.1.a. $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ , $\alpha_1\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$

Le comportement électrochimique en milieu aqueux acide du  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  est connu depuis plusieurs décennies.<sup>22,23</sup> Le voltammogramme cyclique (CV) obtenu est très caractéristique de ce composé (figure 7). Grâce aux différentes techniques électrochimiques, le nombre d'électrons échangé pour chaque vague a pu être déterminé. Les deux premières vagues réversibles correspondent à un échange mono-électronique et sont indépendantes du pH. Les deux vagues suivantes, réversibles également, correspondent à un échange de deux électrons chacune et sont dépendantes du pH avec un transfert d'électron couplé à un transfert de proton pour des valeurs de pH comprises entre 0 et 3. Enfin, il y a également une dernière vague irréversible qui correspond approximativement à un échange de neuf électrons et qui va entraîner la décomposition du produit et son adsorption à la surface de l'électrode de travail et donc sa modification.



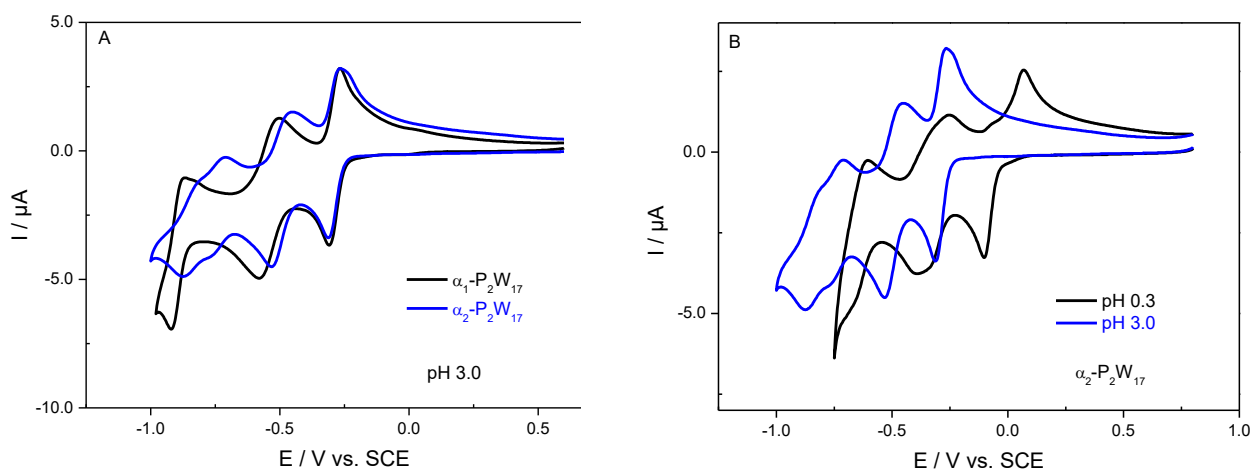
**Figure 7 : Voltammogrammes cycliques de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  : (A) comparaison des quatre vagues réversibles à pH 0.3 et pH 3.0 ; (B) CV complet avec la dernière vague irréversible à pH 3.0. pH 3.0 = 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; pH 0.3 = 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$**

De par les différentes études, il a donc été possible d'établir les différentes équations électroniques pour les processus redox ayant lieu au niveau des quatre premières vagues :



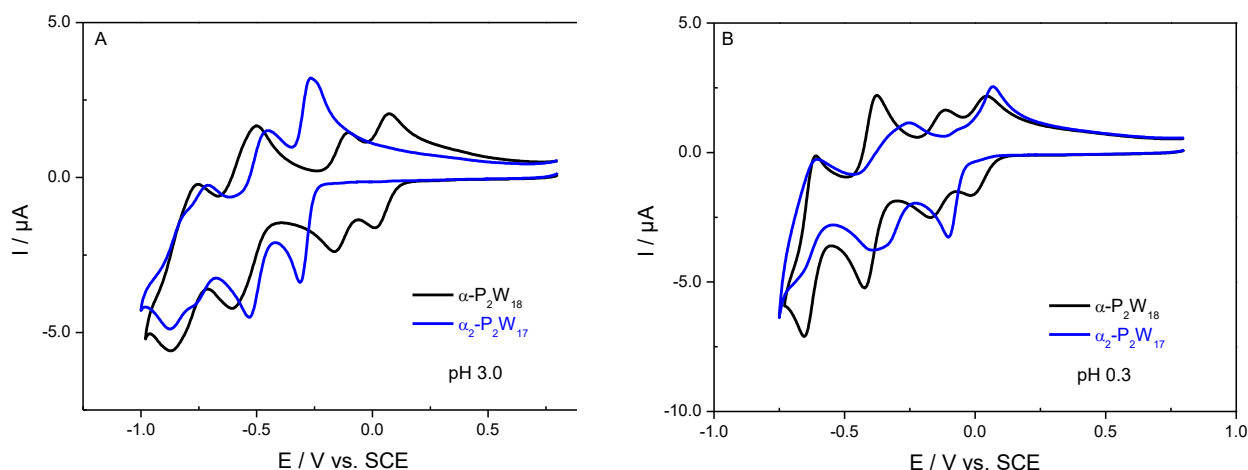
Les études électrochimiques sur les espèces lacunaires sont rares et très peu développées. En effet, ces espèces ne sont pas stables en milieu acide. Cependant, on trouve dans la littérature quelques CVs caractéristiques qui sont utilisés comme éléments de comparaison avec les CVs des espèces saturées.<sup>24,25</sup>

L'espèce monolacunaire de type  $\alpha_2$ - (lacune dans le chapeau) montre trois vagues réversibles à deux électrons. Ces trois phénomènes redox sont dépendants du pH. Les deux premières sont identiques à celle de l'isomère  $\alpha_1$ - (lacune dans la couronne) mais le troisième est caractéristique de l'isomère  $\alpha_2$ - et constituera sa signature. Elle est légèrement composite à  $\text{pH} \leq 3$  et se sépare en deux vagues à un électron lorsque le pH augmente (figure 8).



**Figure 8 : Voltammogrammes cycliques : (A) comparaison entre  $\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}$  et  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  à pH 3.0 ; (B) comparaison de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  entre pH 0.3 et pH 3.0.**  
 pH 3.0 = 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ; pH 0.3 = 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$

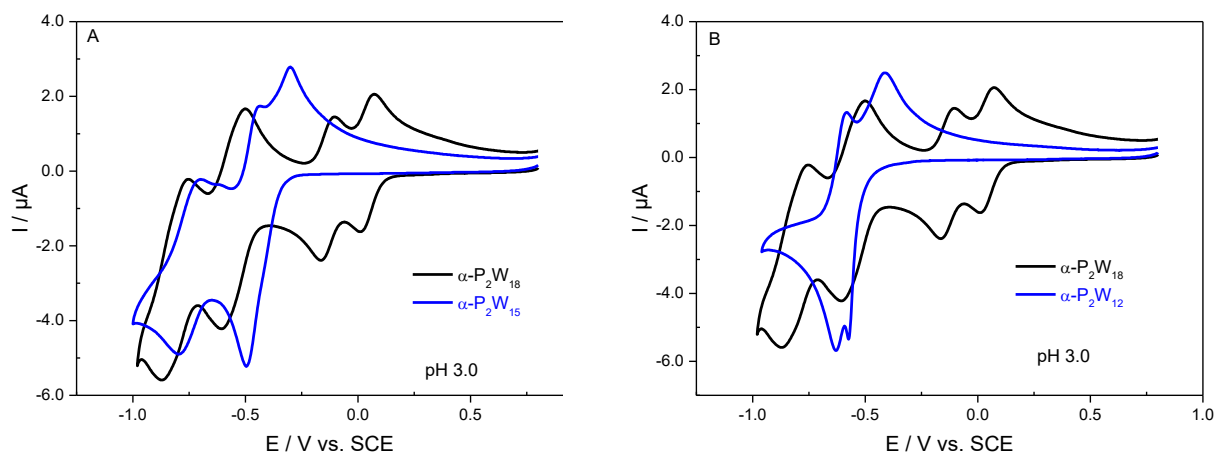
La perte d'un groupement  $\text{WO}^{4+}$  pendant la formation de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  à partir de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  est accompagnée par l'augmentation de la charge électrique total du POM de -6 à -10 et par le renforcement de sa basicité. Les deux premières vagues à un électron de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  vont fusionner pour former une seule vague à deux électrons pour l'espèce lacunaire à un potentiel plus négatif et qui devient maintenant dépendante du pH, révélant un caractère plus alcalin (figure 9).



**Figure 9 : Voltammogrammes cycliques : comparaison entre  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  à (A) pH 3.0 ; (B) pH 0.3**  
 pH 3.0 = 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ; pH 0.3 = 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$

### II.2.1.b. $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ et $\alpha\text{-[H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$

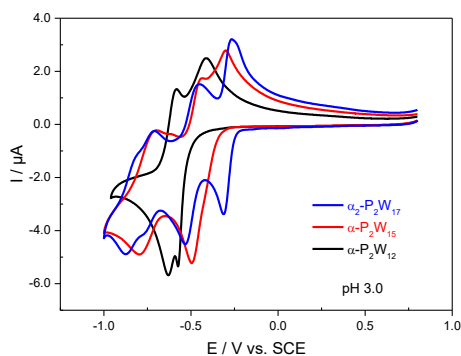
Les deux derniers dérivés lacunaires tungstophosphates de la famille Dawson présentent également une signature électrochimique propre. Il est important de noter que ces espèces sont peu stables et se décomposent rapidement mais il est toutefois possible de tracer le CV caractéristique de ces composés (figure 10). Les deux composés présentent chacun deux vagues, la première à quatre électrons et la seconde à deux électrons.



**Figure 10 : Voltammogrammes cycliques à pH 3.0 de (A)  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}$  et (B)  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}$  ; pH 3.0 = 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$**

Si l'on compare les trois espèces lacunaires (figure 11), on peut remarquer une certaine tendance : plus le nombre de lacune(s) sera important, plus le potentiel de réduction de

première vague sera négatif (tableau 2). Cela s'explique notamment par le fait que la charge électrique totale du POM devient de plus en plus négative avec le nombre de lacune(s).<sup>22,26-28</sup>



**Figure 11 : Voltammogrammes cycliques comparant les trois espèces lacunaires de la famille Dawson à pH 3.0**  
**pH 3.0 = 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>**

**Tableau 2 : Potentiels de pic cathodique de  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>,  $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>,  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub> et  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>12</sub> à pH 3.0 (0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et nombre d'électron(s) échangé(s) correspondant**

V vs. SCE	E <sub>pc1</sub>	E <sub>pc2</sub>	E <sub>pc3</sub>	E <sub>pc4</sub>
$\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>18</sub>	<b>0.016</b>	<b>-0.162</b>	<b>-0.602</b>	<b>-0.866</b>
Nombre d'électrons	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
$\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub>	<b>-0.310</b>	<b>-0.530</b>	<b>-0.768</b>	<b>-0.874</b>
Nombre d'électrons	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
$\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub>	-	-	<b>-0.496</b>	<b>-0.794</b>
Nombre d'électrons	-	-	<b>4</b>	<b>2</b>
$\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>12</sub>	-	-	<b>-0.574</b>	<b>-0.628</b>
Nombre d'électrons	-	-	<b>4</b>	<b>2</b>

## II.2.2. Présentation des espèces substituées $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>18-x</sub>M<sub>x</sub> (où M = Mo<sup>VI</sup> ou V<sup>V</sup> et x = 1, 3 ou 6)

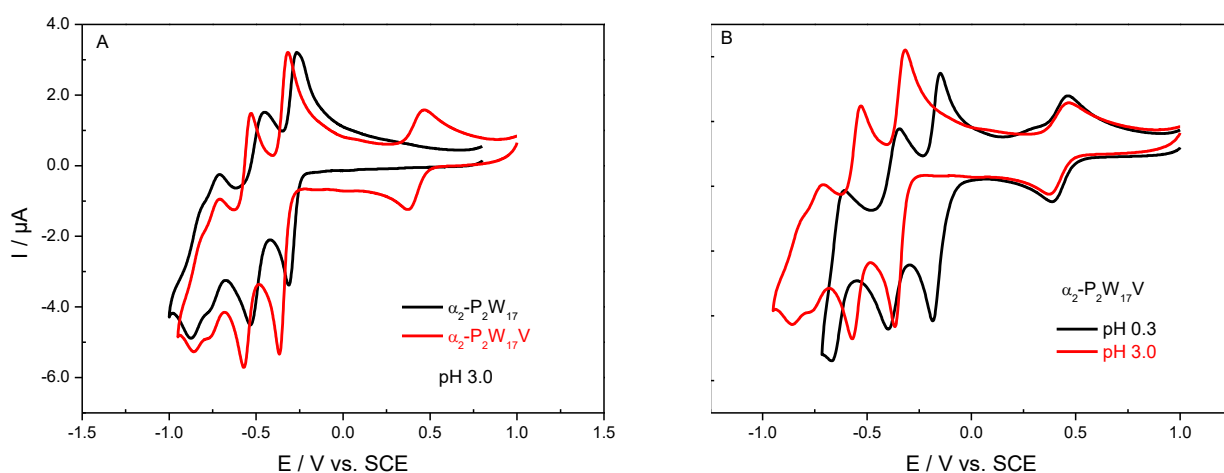
### II.2.2.a. $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>M

Beaucoup de travaux ont permis de mettre en évidence que le fait de substituer l'atome de tungstène par un autre métal « d » (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup>) ne permet pas de retrouver le comportement électrochimique de  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>.<sup>24,29,30</sup> En effet, les deux vagues à un électron qui sont chacune indépendante du pH, ne sont pas régénérées. En revanche, on constate que le comportement du squelette tungstique du POM est plus proche de celui de  $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub> que

de celui de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ . On observe toujours trois processus redox à deux électrons et dépendants du pH.

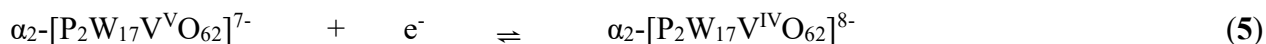
Dans le cas de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{V}^{\text{V}}$ , pour lequel le cation  $\text{V}^{\text{V}}$  qui a remplacé un des centres  $\text{W}^{\text{VI}}$  se retrouve dans la même coordination que ce dernier, on observe le même comportement. En effet, le voltammogramme cyclique de ce composé présente quatre processus redox réversibles (figure 12). Le premier processus mono-électronique est logiquement attribué au couple  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ .<sup>24,31</sup> Les trois autres qui se succèdent sont à deux électrons et dépendent du pH.

Une étude détaillée des différents états de réduction des POMs substitués au vanadium a déjà été effectuée et présente toutes ces caractéristiques.<sup>31</sup>



**Figure 12 : Voltammogrammes cycliques : (A) comparaison entre  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{V}$  et  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  à pH 3.0 ; (B) comparaison de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{V}$  entre pH 0.3 et pH 3.0.**  
 pH 3.0 = 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; pH 0.3 = 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$

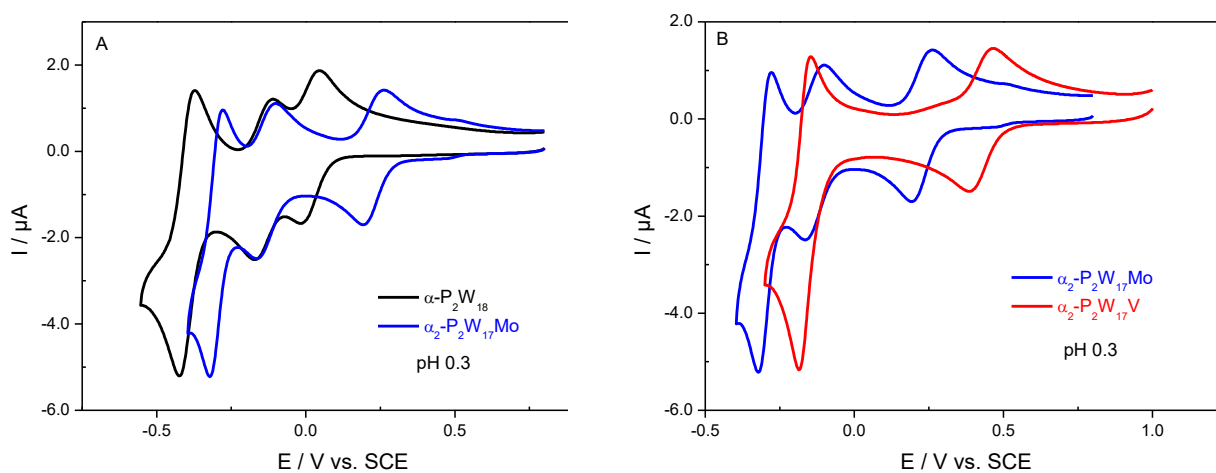
On peut en déduire les équations électroniques suivantes :



Le POM substitué par le molybdène,  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}^{\text{VI}}$ , montre un tout autre comportement (figure 13). La présence du cation  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  va faire apparaître deux vagues à un électron chacune à des potentiels plus élevés comparé aux vagues du tungstène de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ . La plus positive est

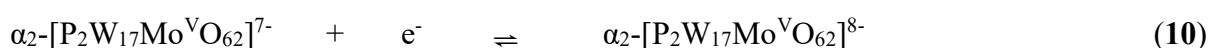
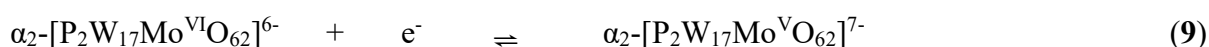


logiquement attribuée au centre molybdique et la seconde à la réduction de  $W^{VI}$ .<sup>24</sup> Le comportement résiduel de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  que l'on pouvait observer pour tous les composés substitués  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{M}$  (avec  $M = V^{5+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$  or  $Zn^{2+}$ ) n'est plus présent. La première vague de réduction du tungstène est devenu mono-électronique et indépendante du pH comme c'est le cas pour  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ . Enfin la troisième vague est quant à elle dépendante du pH et bi-électronique ce qui ressemble au comportement de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ . On peut donc affirmer que le composé  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$  présente à la fois un comportement de son parent saturé (qui ont la même charge électronique totale) ainsi que de son parent lacunaire.



**Figure 13 : Comparaison des voltammogrammes cycliques à pH 0.3 : (A)  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  et  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$  ; (B)  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$  et  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{V}$**   
 pH 0.3 = 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage 10  $\text{mV.s}^{-1}$

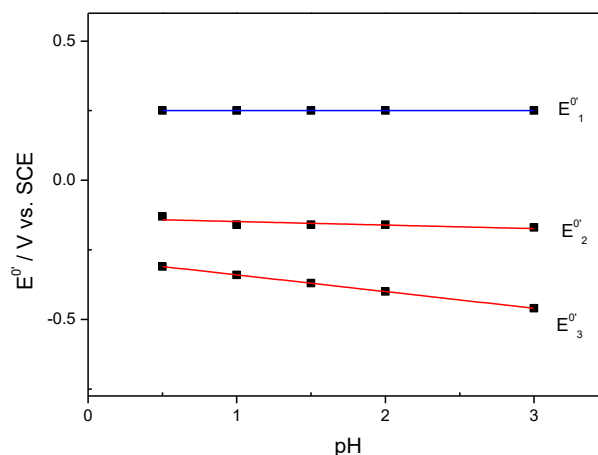
Une attention particulière a été faite sur les trois premiers processus redox. Une étude en fonction du pH a donc été conduite dans un domaine de pH compris entre 0.5 et 3.0 (figure 14, tableau 3). La première vague à un électron correspondant au couple  $\text{Mo}^{VI}/\text{Mo}^V$  est indépendante du pH. La seconde vague, également à un électron, est aussi indépendante du pH et correspond quant à elle au couple  $W^{VI}/W^V$ . Enfin, la troisième vague implique un échange de deux électrons sur le squelette tungstique et est dépendante du pH avec un shift de 60 mV par unité de pH, ce qui est en accord avec les 59 mV de l'équation de Nernst quand le transfert d'un électron est couplé à un transfert de proton. On peut donc en déduire les équations redox suivantes :





**Tableau 3 : Potentiel redox apparent pour les trois premiers processus de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$  en fonction du pH (électrolyte : 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ )**

V vs. SCE	$E^{0_1}$	$E^{0_2}$	$E^{0_3}$
pH	Mo(1e)	W(1e)	W(2e)
0.5	0.25	-0.13	-0.31
1.0	0.25	-0.16	-0.34
1.5	0.25	-0.16	-0.37
2.0	0.25	-0.17	-0.40
3.0	0.25	-0.17	-0.46
$-\Delta E/\Delta \text{pH}$	0.000	0.013	0.060

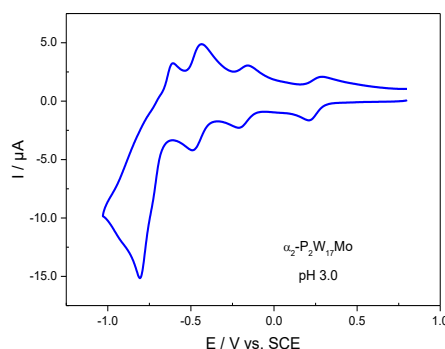
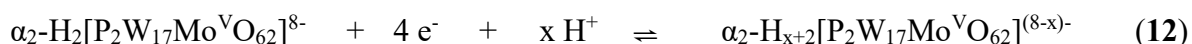


**Figure 14 : Variation du potentiel redox apparent pour les trois premiers processus de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$  en fonction du pH (électrolyte : 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ )**

Au-delà du troisième processus redox, le CV de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$  montre un comportement plutôt particulier. En effet, les processus redox qui ont lieu au-delà de cette troisième vague se regroupent en une seule vague irréversible accompagnée d'une forte augmentation du courant cathodique qui correspond à quatre électrons échangés par molécules (figure 15). Ce phénomène a déjà été observé pour les composés  $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Re}^{\text{V}}$  et  $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Tc}^{\text{V}}$ .<sup>32,33</sup> La réduction des centres  $\text{Re}^{\text{V}}$  et  $\text{Tc}^{\text{V}}$  a lieu avant celle des centres tungstiques, comme c'est le cas pour le centre  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ . La densité électronique autour des substituant va donc augmenter et la charge négative du POM va également augmenter, ce qui va accentuer le caractère alcalin du composé. La réduction du composé au technétium est connue pour être facilitée par la protonation. Dans des

conditions favorables de protonation, le transfert d'électrons sera plus facile et le processus redox aura lieu dans des domaines d'énergies proches, ce qui va conduire à des vagues multi-électroniques. Quand la protonation sera moins favorable, le transfert d'électrons sera plus difficile, ce qui conduira à une séparation des vagues pouvant conduire à des vagues mono-électroniques. Dans le cas de  $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Mo, la protonation, au-delà du troisième processus redox, sera importante. Il va en résulter une accélération dans la cinétique de transfert d'électrons : une vague à quatre électrons apparaît donc.

Le POM  $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>V a la même charge électrique globale que ces deux composés, contenant Re ou Tc, mais aucune fusion de vagues n'est observée au-delà du troisième processus redox. Cela montre que les propriétés acido-basiques du POM dépendent non seulement de la charge électrique globale mais également de la nature du substituant utilisé, {V<sup>V</sup>O<sub>6</sub>} montre un caractère moins basique. On en déduit donc l'équation redox de ce dernier processus redox pour l'espèce molybdique :



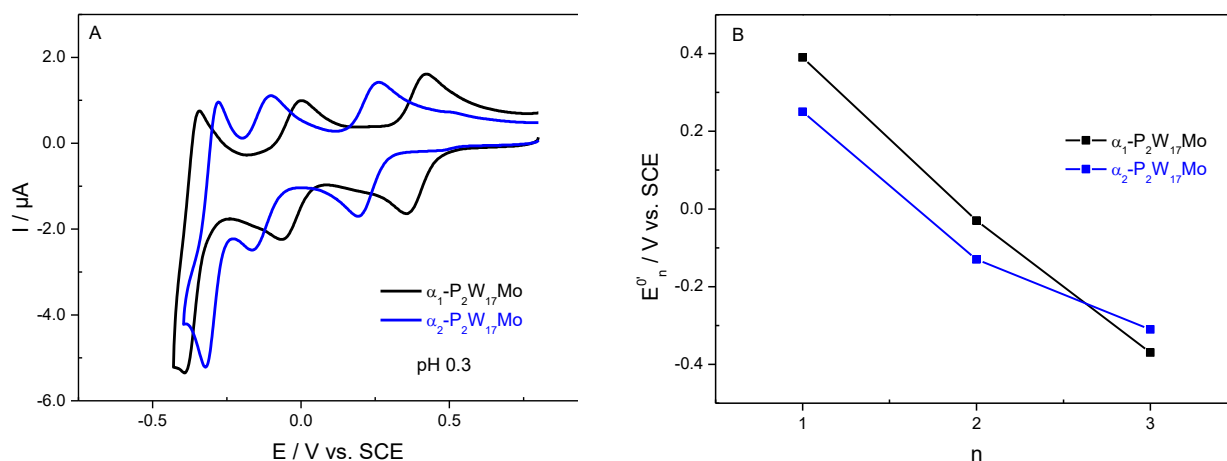
**Figure 15 : Voltammogrammes cycliques à pH 3.0 de  $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Mo montrant la particularité du quatrième processus redox**  
**pH 3.0 = 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>**

Dans la volonté de comprendre au mieux ces différents phénomènes, des études supplémentaires ont été effectuées sur la position et le nombre de cations substituants ( $\alpha_1$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Mo,  $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Mo,  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub> et  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>Mo<sub>6</sub>) et des comparaisons entre espèces lacunaires et espèces substituées.

### II.2.2.b. Comparaison entre les isomères $\alpha_1$ - et $\alpha_2$ -

Les deux isomères présentent le comportement suivant en voltammétrie cyclique : une première vague à un électron correspondant au couple Mo<sup>VI</sup>/Mo<sup>V</sup>, une seconde vague à un

électron pour le couple  $W^{VI}/W^V$  et troisième vague à deux électrons sur la réduction des centres tungstiques (figure 16). Toutefois des différences de potentiels de réductions sont observées. Comme attendu, la réduction du centre  $Mo^{VI}$  est plus facile en position  $\alpha_1$ - qu'en position  $\alpha_2$ -. Des calculs théoriques ont montré que l'électron est préférentiellement situé sur les centres métalliques de la couronne dans les structures Dawson.<sup>34</sup> Le premier électron pris par le centre molybdène dans l'isomère  $\alpha_1$ - est partiellement délocalisé sur les tungstènes adjacents de la couronne de la molécule, alors qu'il est piégé sur le chapeau pour l'isomère  $\alpha_2$ -. Cela est en accord avec les résultats obtenus par Baker et al., qui ont effectué de nombreux travaux sur l'étude de la délocalisation des électrons ajoutés au sein des structures de différents POMs saturés et substitués.<sup>35-38</sup> La première réduction du centre tungstène est toujours plus facile pour l'isomère  $\alpha_1$ -. Au-delà de ce second processus redox, la densité électronique sur la couronne, est supérieure pour l'isomère  $\alpha_1$ -. Le fait donc de venir ajouter un troisième électron est plus difficile pour ce dernier que pour l'isomère  $\alpha_2$ - puisque la couronne est plus peuplée en électrons (2 contre 1). On observe donc une inversion, sur le CV, de l'ordre des vagues, le troisième processus redox est donc plus facile chez  $\alpha_2$ - que chez  $\alpha_1$ -. Cela montre que la couronne constitue bien une zone préférentielle pour le transfert d'électron dans la structure Dawson.



**Figure 16 : (A) voltammogrammes cycliques de  $\alpha_1$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Mo et  $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Mo à pH 0.3 ; (B) évolution du potentiel apparent des trois premiers processus redox pour  $\alpha_1$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Mo et  $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Mo**  
pH 0.3 = 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>

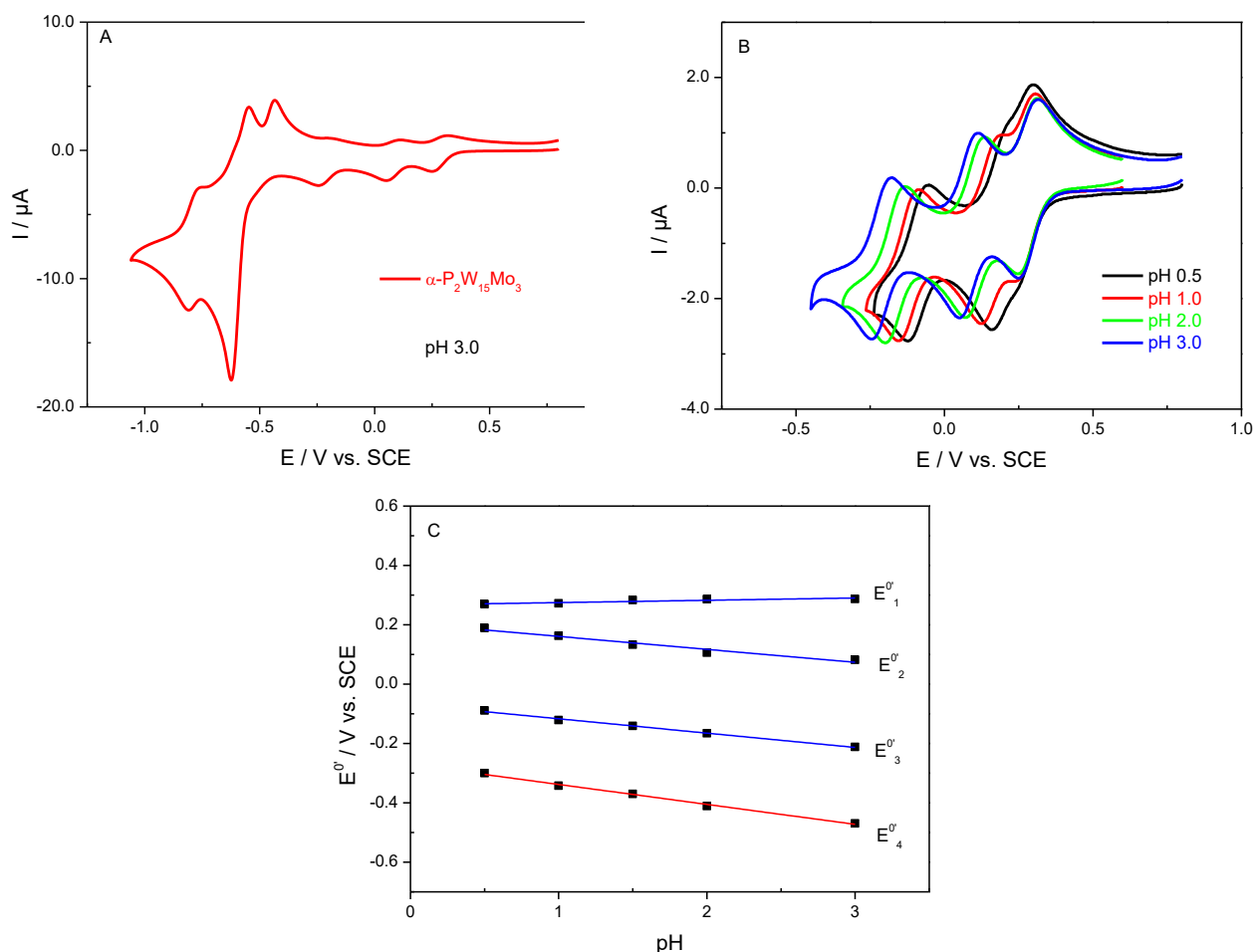
### II.2.2.c. $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>M<sub>3</sub>

Le comportement électrochimique de  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>M<sub>3</sub> a déjà été décrit.<sup>39</sup> Les substituants  $Mo^{VI}$  se trouvent tous les trois dans un même chapeau de la structure et sont donc structuellement

équivalents. A pH 3.0, ils sont réduits suivant trois processus redox successifs impliquant un électron chacun et devant la réduction du squelette tungstique (figure 17A-B). Le premier est indépendant du pH. A un pH très faible ( $\text{pH} \leq 0$ ), la deuxième vague fusionne avec la première vague pour donner une vague à deux électrons. La séparation de ces deux vagues se fait progressivement lorsqu'on augmente le pH de la solution (figure 17C, tableau 4). En effet, la seconde est décalée vers les potentiels plus négatifs (shift de 44 mV par unité de pH) alors que la première ne bouge pas. La troisième vague est décalée de la même manière que la seconde vers des potentiels plus négatifs (shift de 48 mV par unité de pH). On remarque que dans les deux cas, le shift est différent de la valeur théorique de 59 mV par unité de pH attendu pour un transfert d'électron couplé à un transfert de proton, et différent d'un de ses multiples ou quotients entiers. Dans l'intervalle de potentiels explorés, la réduction des centres tungstiques se fait en deux étapes redox successives quasi-réversibles. Lorsque l'on compare les CVs de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  et de  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$ , on peut dire que la première étape de réduction des centres tungstène du composé  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  implique six électrons, et la seconde deux électrons.

**Tableau 4 : Potentiel redox apparent pour les quatre premiers processus de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  en fonction du pH (électrolyte : 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )**

V vs. SCE	$E^{0_1}$	$E^{0_2}$	$E^{0_3}$	$E^{0_4}$
pH	Mo (1e)	Mo (1e)	Mo (1e)	W (6e)
0.5	<b>0.27</b>	<b>0.19</b>	<b>-0.09</b>	<b>-0.30</b>
1.0	<b>0.27</b>	<b>0.16</b>	<b>-0.12</b>	<b>-0.34</b>
1.5	<b>0.28</b>	<b>0.13</b>	<b>-0.14</b>	<b>-0.37</b>
2.0	<b>0.29</b>	<b>0.11</b>	<b>-0.17</b>	<b>-0.41</b>
3.0	<b>0.29</b>	<b>0.08</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.47</b>
$-\Delta E/\Delta \text{pH}$	<b>-0.01</b>	<b>0.04</b>	<b>0.05</b>	<b>0.07</b>



**Figure 17 : (A) voltammogrammes cycliques de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$  à pH 3.0 ; (B) évolution du voltammogramme cyclique de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  en fonction du pH ; (C) variation du potentiel redox apparent pour les quatre premiers processus de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  en fonction du pH électrolyte : 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$**

Il a été montré que les trois processus redox associés à la réduction des centres molybdiques dans l'espèce  $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}]^{6-}$  confirment que les trois électrons restent délocalisés sur le chapeau de la structure et donne donc trois centres  $\text{Mo}^{\text{V}}$  identiques.<sup>40</sup> Le même comportement est observé pour l'espèce substitué par des cations vanadiques  $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]^{9-}$ . Les trois centres  $\text{V}^{\text{V}}$  sont réduits en  $\text{V}^{\text{IV}}$  en deux étapes redox très proches.<sup>24,31,41</sup> La réduction des centres vanadiques a lieu à des potentiels plus positifs que les centres molybdiques pour un pH compris entre 0 et 3 (figure 18).

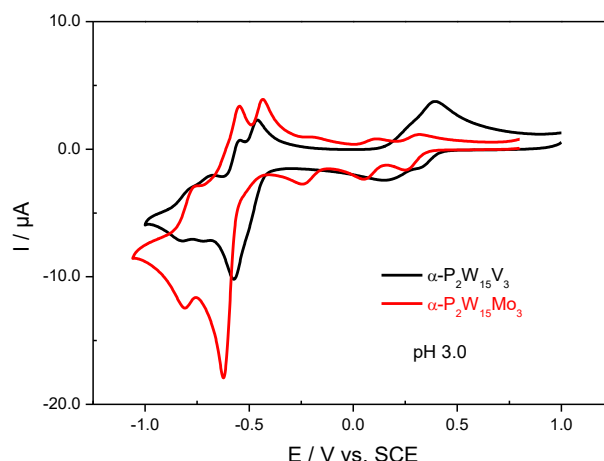


Figure 18 : Voltammogrammes cycliques de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  à pH 3.0  
pH 3.0 = 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$

#### II.2.2.d. $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$

Le voltammogramme cyclique de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$  montre d'abord trois processus redox réversibles très bien définis correspondant à la réduction des centres  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , la première vague étant largement séparée des deux suivantes. La coulométrie à potentiel contrôlé conduite à un potentiel de -0.35 V vs. SCE à pH 1.0 (c'est-à-dire après les trois premiers processus redox) consomme une charge électrique correspond à six moles d'électrons par moles de POM et on en conclut donc qu'il y a trois vagues à deux électrons chacune (figure 19). Cela confirme les observations et suppositions faites par Contant et al. qui avaient établis une relation directe entre le nombre de Mo substituant au sein de la structure Dawson et le nombre d'électrons impliqué dans les échanges redox des centres molybdiques.<sup>11</sup>

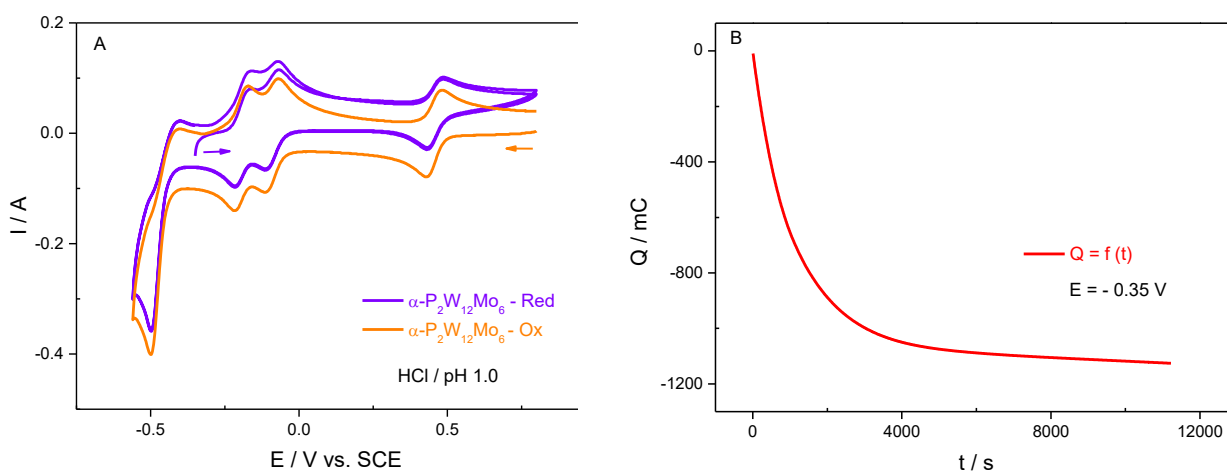
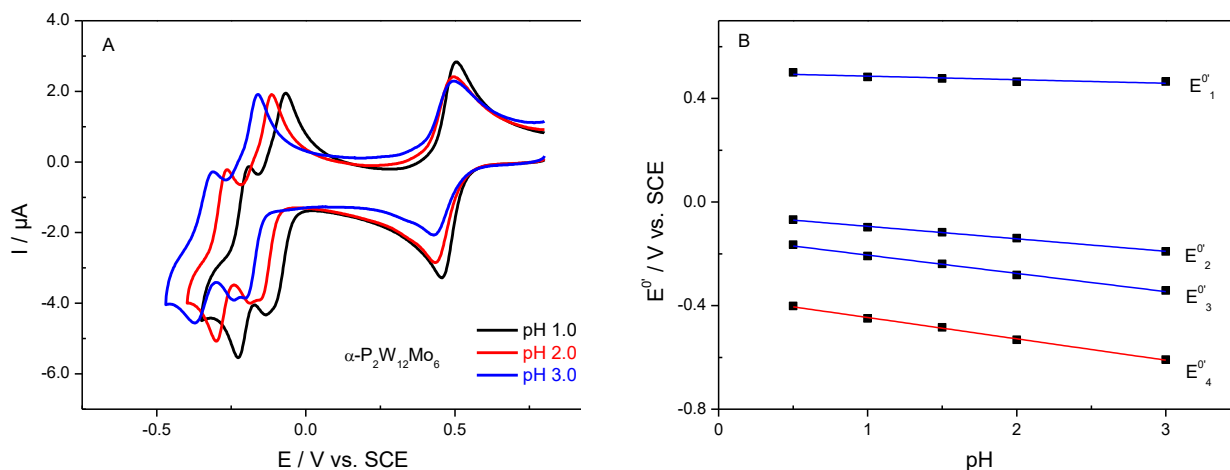


Figure 19 : (A) voltammogrammes cycliques de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$  avant et après réduction des six centres molybdiques dans HCl pH 1.0 ; (B) coulométrie à potentiel contrôlé à -0.35 V vs. SCE  
vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$

L'étude en fonction du pH montre que la première vague est indépendante du pH, la seconde est décalée de 48 mV par unité de pH vers les potentiels négatifs et la troisième de 70 mV par unité de pH (figure 20, tableau 5).



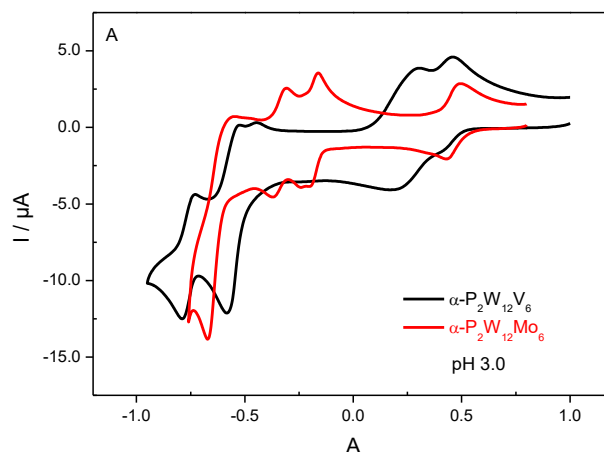
**Figure 20 : (A) évolution du voltammogramme cyclique de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$  en fonction du pH ; (B) variation du potentiel redox apparent pour les quatre premiers processus de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$  en fonction du pH**  
électrolyte : 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage 10  $\text{mV.s}^{-1}$

**Tableau 5 : Potentiel redox apparent pour les quatre premiers processus de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$  en fonction du pH (électrolyte : 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )**

V vs. SCE	$E^{0_1}$	$E^{0_2}$	$E^{0_3}$	$E^{0_4}$
pH	Mo (2e)	Mo (2e)	Mo (2e)	W (4e)
0.5	0.50	-0.07	-0.17	-0.40
1.0	0.48	-0.10	-0.21	-0.45
1.5	0.48	-0.12	-0.24	-0.48
2.0	0.47	-0.14	-0.28	-0.53
3.0	0.47	-0.19	-0.34	-0.61
$-\Delta E/\Delta \text{pH}$	-0.01	0.05	0.07	0.08

Comme dans le cas du POM trisubstitué, la comparaison avec son analogue au vanadium conduit aux mêmes conclusions (figure 21), la totalité des centres vanadiques sont plus faciles à réduire que les centres molybdiques (même si, ici, le premier processus redox impliquant  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  paraît légèrement plus favorable).



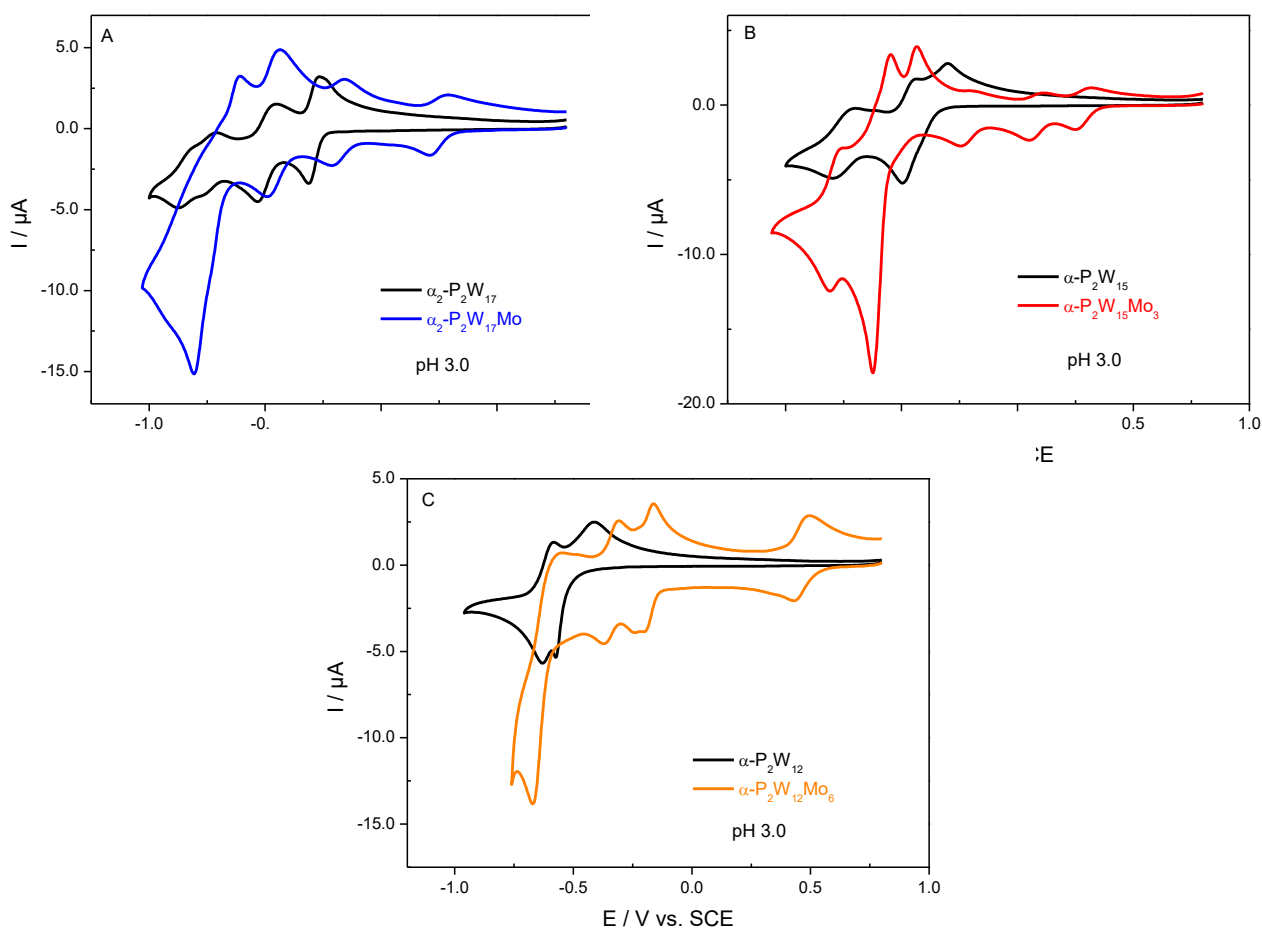


**Figure 21 : Voltammogrammes cycliques de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$  à pH 3.0**  
 pH 3.0 = 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$

#### II.2.2.e. Comparaisons des espèces lacunaires avec les dérivés substitués

Quand on compare chaque espèce substituée avec son parent lacunaire, la même tendance se dégage dans chaque cas (figure 22). En effet, les premiers électrons vont être ajoutés plus facilement sur les centres molybdiques ou vanadiques que sur les centres tungstiques. De plus, la première étape de réduction des tungstènes va être plus difficile dans l'espèce substituée que l'espèce lacunaire, ce qui est logique du fait de l'augmentation des charges locales après ajouts des premiers électrons.

Il est donc possible d'établir une règle générale concernant les espèces substituées par  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  ou  $\text{V}^{\text{V}}$  des polytungstates de la famille Dawson : les électrons sont d'abord transférés sur les centres vanadiques ou molybdiques, quel que soit leur nombre ou leur position. Une fois qu'ils sont tous réduits à un électron chacun, les électrons supplémentaires vont être transférés sur le squelette tungstique. Les centres  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  et  $\text{V}^{\text{V}}$  sont donc les sites de réduction préférentiels dans cette famille de composés.



**Figure 22 : Voltammogrammes cycliques à pH 3.0. Comparaison entre les dérivés lacunaires et les espèces substituées correspondantes : (A)  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$  et  $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$  ; (B)  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}$  ; (C)  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}$   
pH 3.0 = 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$**

Toutes ces conclusions faites à la suite des résultats expérimentaux ont pu être complétées par des études théoriques. En effet, ces composés ont fait l'objet de calculs théoriques par DFT (*density functional theory*) qui viennent corroborer les différentes conclusions faites précédemment.

### II.2.3. Calculs théoriques par DFT

Ces travaux de DFT ont été effectués par X. López et P. A. Aparicio dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe Electrochimie et Photoélectrochimie (EPEC) du Laboratoire Chimie Physique de l'Université Paris-Sud et l'équipe Quantum Chemistry Group dirigé par J. M. Poblet, Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragone, Espagne.

La DFT est reconnue pour être une technique optimale pour comprendre, prédire et mimer les propriétés chimiques de systèmes aussi larges que les POMs.<sup>34</sup> La DFT permet notamment de reproduire le comportement électrochimique des POMs et de mettre en avant les différences entre des composés de structure proche.<sup>42</sup> Les résultats expérimentaux obtenus ont donc pu être rationalisés grâce à cette technique. Les études théoriques se sont focalisées sur la distribution des électrons captés par les centres métalliques et sur leurs relations avec les mesures électrochimiques expérimentales.

### II.2.3.a. $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>, $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Mo, $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub> et $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>Mo<sub>6</sub>

L'espèce saturée  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>18</sub> est un oxydant plus fort que son analogue de la famille Keggin, [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> malgré le fait d'avoir une charge négative supérieure, mais cela s'explique par la distribution de la charge – 6 sur une structure plus volumineuse. Les premiers électrons captés vont occuper les sites équatoriaux dont le niveau d'énergie est inférieur à celui des sites apicaux. On définit les énergies de réduction (REs, en eV, tableau 6) de la manière suivante : RE = E(POM<sub>n-red</sub>) – E(POM<sub>ox</sub>) pour la réaction POM<sub>ox</sub> + n e<sup>-</sup> → POM<sub>n-red</sub>.

**Tableau 6 : Energies de réduction (REs en eV) calculées par DFT des différents composés étudiés**

	$\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>18</sub>	$\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo	$\alpha_1$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo	$\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub>	$\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub>
1 <sup>ère</sup> réduction	-4.234	-4.426	-4.594	-4.495	-4.610 (2e <sup>-</sup> )
2 <sup>nde</sup> réduction		-3.586	-3.767		
		$\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> V	$\alpha_1$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> V		
1 <sup>ère</sup> réduction		-4.576	-4.673		
2 <sup>nde</sup> réduction		-3.255	-3.298		

Les énergies de réduction des espèces mono- et tri-substituées sont similaires entre elles. La présence d'un groupement Mo<sub>3</sub> en région apicale permet une délocalisation des électrons après l'étape de réduction et par conséquent permet l'étape de réduction suivante plus favorable que quand l'électron est ajouté sur un seul site Mo<sup>V</sup> (donc plus localisé). Les résultats de DFT montrent que chaque centre molybdique du chapeau va retenir la même quantité d'électrons ajoutés, avec une participation des centres tungstiques voisins.

Dans  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>Mo<sub>6</sub>, la forme ellipsoïdale représentée par les six centres molybdiques va favoriser la délocalisation des électrons ajoutés plus que dans le  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub>. L'énergie de réduction pour le premier processus redox est, de ce fait, plus négative encore ce qui traduit une réduction plus facile. Les résultats de DFT montrent également que les quatre premiers

électrons sont confinés sur les quatre centres molybdiques des couronnes avec, là également, la participation des centres tungstiques adjacents de la couronne. Ces résultats montrent l'importance évidente de la délocalisation des électrons sur les propriétés électrochimiques des POMs.

L'étude de comparaison entre les deux isomères monosubstitué est quant à elle moins évidente et demande une plus grande attention sur les résultats.

### II.2.3.b. $\alpha_1$ - $P_2W_{17}Mo$ et $\alpha_2$ - $P_2W_{17}Mo$

Au-delà de l'importance de la délocalisation des électrons dans les étapes de réduction de ces composés, on a vu dans la partie expérimentale le rôle crucial de la position de Mo au sein de la structure, pas seulement sur l'étape de réduction du centre molybdique mais sur les deux étapes de réduction suivantes. Dans l'isomère  $\alpha_2$ -, il y a « compétition » entre  $Mo^{VI}$ , en position apicale et les centres tungstiques en positions équatoriales. Il faut pour cela considérer deux influences : (i) les orbitales vides de  $Mo^{VI}$  ont une énergie plus faible que celles des  $W^{VI}$ , (ii) les orbitales vides de la couronne ont une énergie plus faible que celles des orbitales vides du chapeau. Les résultats de DFT montrent que la réduction de  $Mo^{VI}$  en  $Mo^V$  situé dans le chapeau est plus favorable de 440 mV que la réduction de  $W^{VI}$  en  $W^V$  situé dans une couronne. Le premier électron ajouté est donc localisé dans le chapeau. Dans l'isomère  $\alpha_1$ -, le comportement est similaire malgré le fait que la délocalisation de l'électron de la première étape de réduction soit plus importante. Le centre molybdique va retenir 82% d'électrons ajoutés dans l'isomère  $\alpha_2$ - contre 77% pour l'isomère  $\alpha_1$ -. On a vu auparavant l'importance de la délocalisation des électrons ajoutés sur la stabilisation du POM réduit. Le processus de réduction à un électron calculé est plus favorable de 170 meV pour l'isomère  $\alpha_1$ -, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux (cf. figure 16). Ces résultats sur l'étude du premier processus de réduction de ces deux isomères sont confirmés par les énergies de réduction pour les espèces substituées au vanadium. Il a également été calculé que les centres vanadiques vont retenir 100% des électrons ajoutés. Cela nous permet d'établir une différence d'environ 90 meV (97 meV calculés, 89 mV mesurés) d'énergie entre les deux isomères pour la première étape de réduction. Les différences que l'on peut observer sur les espèces substituées au molybdène (170 meV) viennent de la délocalisation qui est plus prononcée. On peut donc conclure que la stabilisation supérieure de la région équatoriale par rapport à la région apicale est directement liée aux différents degrés de délocalisation des électrons.

Les résultats expérimentaux n'ont pas permis de dire si le second électron ajouté, qui va dans la zone équatoriale, est plus localisé (caractère  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ ) ou partiellement délocalisé (caractère  $\text{W}_{17}\text{Mo}^{\text{V}} 1e^-$ ). En théorie, si la première étape de réduction conduit à des centres  $\text{Mo}^{\text{V}}$  pour les deux isomères, l'électron supplémentaire devrait aller majoritairement sur un  $\text{W}^{\text{VI}}$  en position équatoriale à un potentiel plus négatif du fait de l'augmentation de la charge totale du POM. Les potentiels de réduction calculés prédisent un shift d'environ 150 meV entre les deux isomères. Pour comprendre ce phénomène, nous avons proposé deux solutions possibles pour ce second processus de réduction : (i) des électrons appariés ou (ii) des électrons non appariés. Chaque cas de figure est apparu plus stable pour un seul des deux isomères. La solution avec des électrons non appariés est plus stable de 70 meV pour l'isomère  $\alpha_2^-$ , ce qui indique que le second électron va être délocalisé sur les atomes de tungstène évitant ainsi tout caractère  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ . A l'inverse, la solution avec les électrons appariés est plus stable de 173 meV pour l'isomère  $\alpha_1^-$ . Pour les deux isomères, le second électron ira donc préférentiellement sur la région équatoriale mais d'une manière différente pour chaque isomère, c'est-à-dire avec une énergie différente. Les différences d'énergies de réduction calculées pour le second processus entre les deux isomères sont en accord avec les résultats expérimentaux et sont donc justifiées par le caractère différent du second électron pour chaque isomère. On peut donc supposer deux facteurs : (i) la répulsion électrostatique  $e^-e^-$  non favorable et (ii) l'appariement des électrons favorable, et chaque isomère a un facteur dominant. Pour l'isomère  $\alpha_1^-$ , le premier électron occupe déjà la région équatoriale et bien que le second électron subisse une répulsion, ils peuvent s'apparier et ainsi apporter une plus grande stabilisation. En revanche pour l'isomère  $\alpha_2^-$ , le premier électron est piégé dans une région apicale, les orbitales situées en région équatoriale sont libres pour accueillir l'électron supplémentaire apporté au cours du second processus de réduction. Cela conduit à un avantage électrostatique comparé à  $\alpha_1^-$  et l'appariement des électrons, cas de figure moins stable, n'est plus possible. On peut en déduire que aussi longtemps que la région équatoriale du POM sera suffisamment grande pour permettre la délocalisation, les deux premiers électrons seront appariés et stabilisés (figure 23).

Après avoir bien compris ces différents phénomènes, il est plus facile de comprendre ceux concernant le troisième processus de réduction. L'isomère  $\alpha_2^-$  contient un électron dans un chapeau et un dans une couronne. Le troisième électron peut donc s'apparier avec un des deux, celui de la couronne étant le plus favorable. Pour l'isomère  $\alpha_1^-$ , aucun avantage par rapport à  $\alpha_2^-$  n'est envisageable puisque la région équatoriale est déjà fortement peuplée par deux électrons appariés. De plus, le troisième électron est obligé d'aller dans la région équatoriale,

où aucun appariement n'est plus possible. Par conséquent, une forte répulsion électrostatique va rendre ce processus moins favorable que pour son homologue, dans le cas de la troisième étape de réduction de l'isomère  $\alpha_2$ - (figure 23). Cela engendre une inversion dans l'ordre des vagues observées en voltammétrie cyclique pour ce troisième processus redox entre les deux isomères.

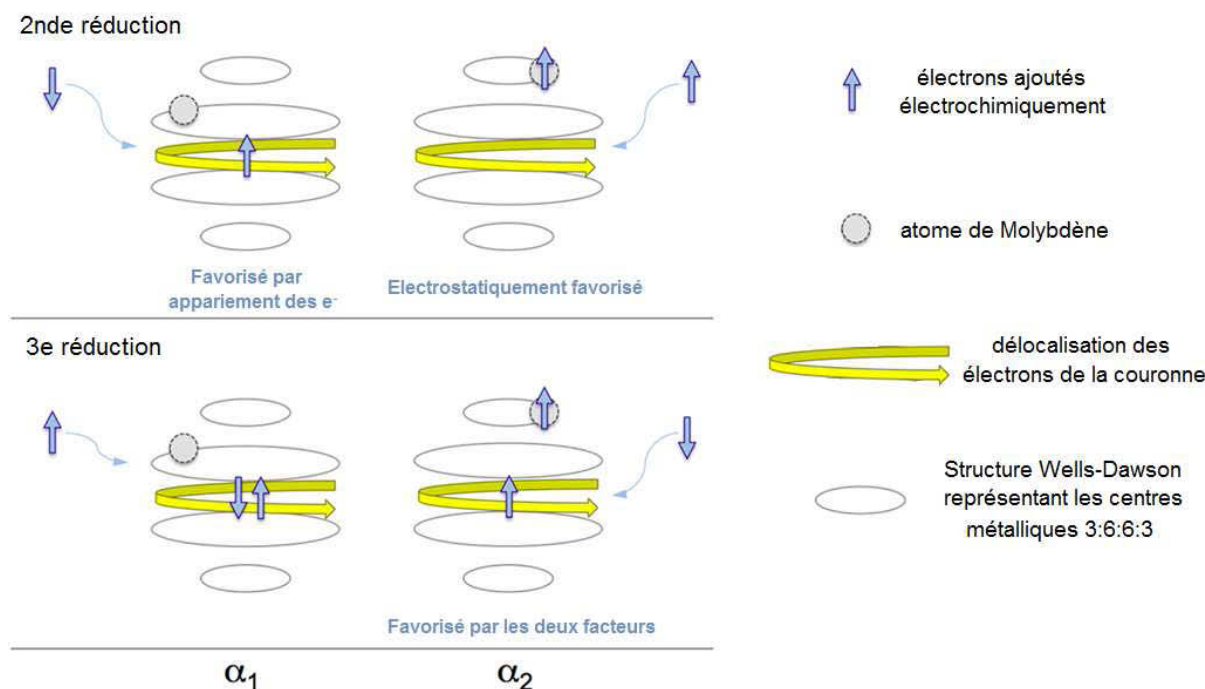


Figure 23 : Représentation des deuxième et troisième processus de réduction pour les isomères  $\alpha_1$ - et  $\alpha_2$ - $P_2W_{17}Mo$

#### II.2.4. Dérivés molybdiques de la famille Keggin $\alpha$ - $SiW_{12-x}Mo_x$ ( $x = 1, 2$ et $3$ ) et dimère $(\alpha-SiW_9Mo_2)_2Eu$

##### II.2.4.a. $\alpha-SiW_{12-x}Mo_x$ ( $x = 1, 2$ et $3$ )

Chaque espèce substituée montre le même comportement que celui observé pour la famille Dawson. En effet, et sans surprise, les centres molybdiques sont toujours les centres de réduction préférentielle des POMs.

Intéressons-nous d'abord aux vagues réversibles (figure 24). On observe trois vagues mono-électroniques successives pour le composé tri-substitué,  $\alpha-SiW_9Mo_3$ , correspondant à la réduction successive des trois centres  $Mo^{VI}$  en  $Mo^V$ , la première étant indépendante du pH contrairement à la seconde (57 mV/pH) et à la troisième vague (50 mV/pH). Le même comportement électrochimique est observé pour le composé di-substitué,  $\alpha-SiW_{10}Mo_2$ , avec

deux vagues mono-électroniques indépendantes du pH correspondant à la réduction des deux centres  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  en  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . Dans la gamme de potentiels étudiés, aucune vague réversible de réduction des centres tungstiques n'est observé pour ces composés. Le comportement du composé mono-substitué,  $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Mo}$ , est légèrement différent. On observe deux vagues mono-électroniques et indépendante du pH fortement séparées l'une de l'autre correspondant à la réduction du centre  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  en  $\text{Mo}^{\text{V}}$  puis des centres  $\text{W}^{\text{VI}}$ . La comparaison avec son parent,  $\alpha\text{-SiW}_{12}$  confirme ces hypothèses ; le comportement électrochimique de ce composé étant bien connu avec deux vagues mono-électroniques indépendantes du pH et une troisième vague bi-électronique dépendante du pH.<sup>43</sup> Le dérivé mono-substitué montre donc une nouvelle fois un comportement à mi-chemin l'espèce saturé et l'espèce lacunaire (qui présente deux vagues bi-électroniques) comme c'était le cas pour la famille Dawson. Les potentiels obtenus sont en accord avec la littérature (tableau 7), les nombres d'électron(s) échangé(s) par vague ont été obtenus par coulométrie à potentiel contrôlé sur chacun des trois composés substitués.<sup>14</sup>

En ce qui concerne les vagues suivantes, les quatre composés ont le même comportement : on observe une ou deux vagues multiélectroniques et irréversibles (cf. annexe II.2.3.). Elles se trouvent dans la même zone de potentiel pour les trois composés substitués à des potentiels plus positifs que pour le composé saturé  $\alpha\text{-SiW}_{12}$ . Le fait d'aller vers des potentiels aussi négatifs va entraîner l'adsorption du produit réduit sur la surface de l'électrode de travail ainsi que sa décomposition, ce qui explique la mauvaise définition des vagues d'oxydations et l'apparition d'une nouvelle vague en oxydation qui pourrait correspondre à la redissolution du composé adsorbé en solution. Pour ces composés di et tri-substitués, on observe donc le même comportement que pour les composés tri et hexa-substitués de la famille Dawson, à savoir : les vagues de réduction des centres molybdiques précèdent les vagues de réduction du squelette tungstique. Ces résultats montrent que le comportement redox est le même pour des dérivés substitués par du molybdène qu'ils soient de la famille Keggin ou de la famille Dawson et ceci quel que soit l'hétéroélément.

**Figure 24 : voltammogrammes cycliques à pH 1.0 des vagues réversibles de (A)  $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub> ; (B)  $\alpha$ -SiW<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub> ; (C)  $\alpha$ -SiW<sub>11</sub>Mo et (D)  $\alpha$ -SiW<sub>12</sub> ; pH 1.0 = 0.5 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>**

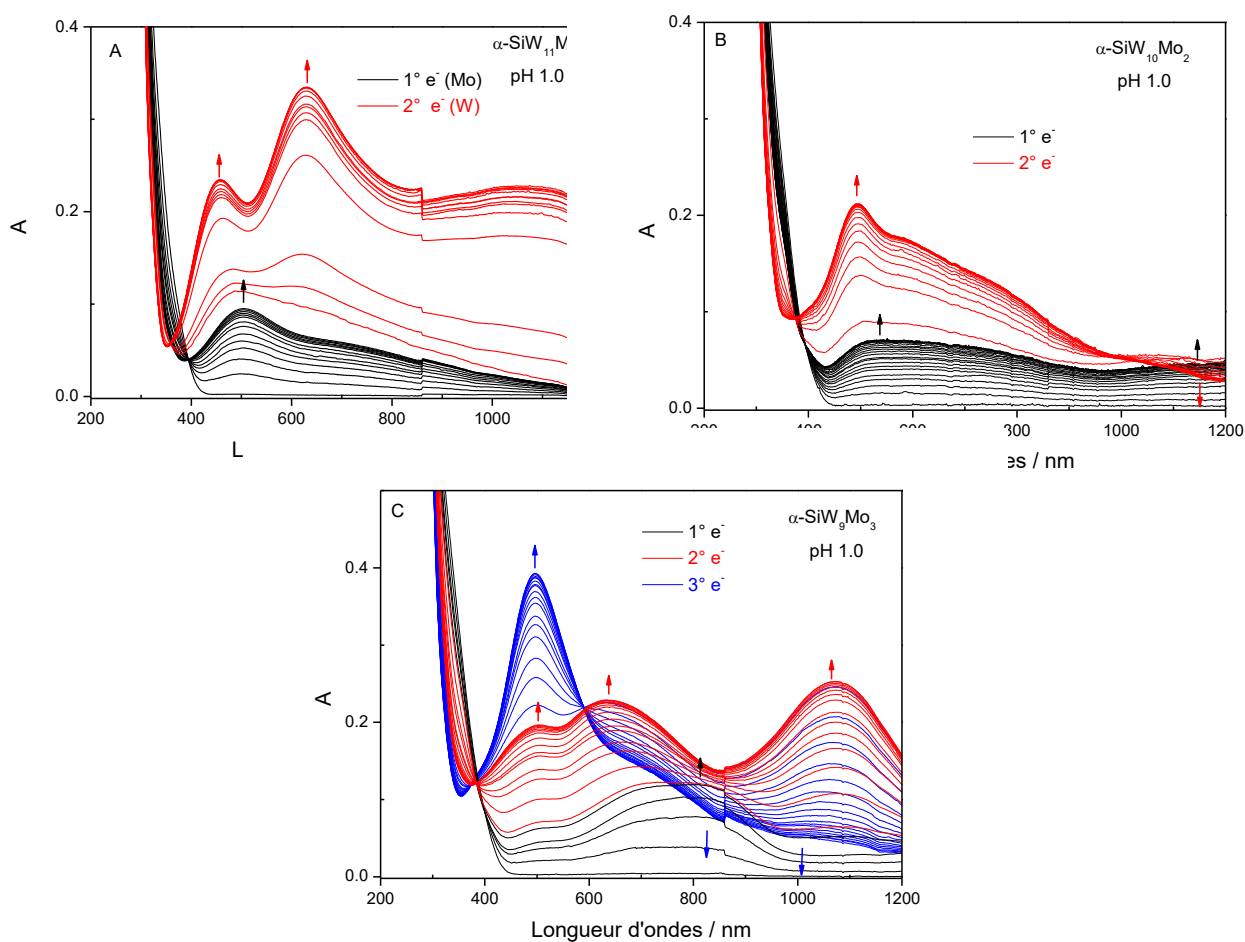
L'étude électrochimique de ces dérivés a été complétée par des expériences de spectroélectrochimie, c'est-à-dire l'électrochimie couplée à la spectroscopie UV-visible. Cette technique permet d'enregistrer des spectres UV – visible, au cours d'une électro-réduction. Grâce à ce montage spécifique, on peut obtenir la signature spectroscopique propre pour chaque état stable de réduction du POM. De plus, la présence d'un point isobestique (longueur d'onde à laquelle l'absorbance ne change pas au cours de la réduction) sur les différents spectres permet de s'assurer de la stabilité structurale du POM.



**Tableau 7 : Potentiels redox apparents des processus réversibles à pH 1.0 des quatre composés silicotungstates (0.5 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

V vs. SCE	E <sup>0'</sup> <sub>1</sub>	E <sup>0'</sup> <sub>2</sub>	E <sup>0'</sup> <sub>3</sub>
$\alpha$ -SiW <sub>12</sub>	<b>-0.208</b>	<b>-0.464</b>	<b>-0.673</b>
Nombre d'électrons (centre réduit)	<b>1 (W<sup>VI</sup>)</b>	<b>1 (W<sup>VI</sup>)</b>	<b>2 (W<sup>VI</sup>)</b>
$\alpha$ -SiW <sub>11</sub> Mo	<b>0.345</b>	<b>-0.368</b>	-
Nombre d'électrons (centre réduit)	<b>1 (Mo<sup>VI</sup>)</b>	<b>1 (W<sup>VI</sup>)</b>	-
$\alpha$ -SiW <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub>	<b>0.374</b>	<b>0.077</b>	-
Nombre d'électrons (centre réduit)	<b>1 (Mo<sup>VI</sup>)</b>	<b>1 (Mo<sup>VI</sup>)</b>	-
$\alpha$ -SiW <sub>9</sub> Mo <sub>3</sub>	<b>0.389</b>	<b>0.185</b>	<b>-0.205</b>
Nombre d'électrons (centre réduit)	<b>1 (Mo<sup>VI</sup>)</b>	<b>1 (Mo<sup>VI</sup>)</b>	<b>1 (Mo<sup>VI</sup>)</b>

Les polyoxomolybdates sont connus pour leur facilité à virer vers une couleur bleue très prononcée lors de leur réduction (« heteropolyblues »).<sup>4</sup> Cette propriété est aussi vérifiée pour les polyoxotungstates substitués par du molybdène et on observe donc l'apparition de bandes d'intervalence dans le domaine du visible, ainsi que des transitions de type  $d \rightarrow d$  pour les POMs étudiés à l'état réduit (figure 25). Un fait particulier est à noter : lorsque la totalité des centres molybdiques sont réduits, le spectre UV-visible correspondant garde la même allure quel que soit le composé avec un maxima de pic autour de 500 nm.



**Figure 25 : Spectres UV-visible lors des premiers états de réduction obtenus au cours des expériences de spectroélectrochimie pour (A)  $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Mo}$  ; (B)  $\alpha\text{-SiW}_{10}\text{Mo}_2$  et (C)  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$**

#### II.2.4.b. Dimère $\text{Eu}(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2$

L'étude du précurseur  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2$  n'est pas aisée en milieu acide du fait de sa très faible stabilité. Toutefois, il a été montré que ce composé présentait une vague à deux électrons correspondant à la réduction des deux centres  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , suivi d'une vague multi-électronique pour le squelette tungstique.<sup>44</sup> En ce qui concerne le centre europium, certains ont réussi à montrer sa présence en électrochimie au sein d'un composé POM:Eu (1:1) à un potentiel autour de  $-0.63 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl à pH 3.0 et qui correspond au couple  $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$ .<sup>45</sup>

Le dimère est stable à pH 3 en milieu sulfate de lithium. Pour des valeurs de pH plus faible (voir plus loin), il se décompose lentement pour donner le composé saturé  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ . La figure 26 ci-dessous présente les CVs du dimère et de  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2$  enregistrés dans les mêmes conditions et restreints aux processus redox attribués aux centres Mo(VI) des deux composés. Le CV du dimère montre une vague quasi-réversible avec  $E_{\text{pc}} = -0.170 \text{ V}$  vs. SCE et  $\Delta E = 0.070 \text{ V}$  ( $\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ ). Sur le CV de  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2$ , on observe un processus plus lent et qui a

lieu à des valeurs de potentiels bien plus négatifs,  $-0.396$  V vs. SCE. C'est un processus très irréversible comparé à celui du dimère.

**Figure 26 : Voltammogrammes cycliques du dimère et de  $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub> à pH 3.0.**  
Concentration du POM,  $2.5 \times 10^{-4}$  M ; Electrode de travail, EPG ; pH 3.0 : 0.5 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>

Une expérience de coulométrie à potentiel contrôlé réalisée au potentiel de  $-0.4$  V vs. SCE a consommé 4 moles d'électrons par mole du dimère, ce qui signifie que les centres Mo(VI) de la molécule sont tous les quatre réduits à l'état Mo(V) par capture d'un électron chacun, la solution virant au violet. En ramenant le potentiel à  $+0.3$  V vs. SCE, étape de ré-oxydation, on récupère plus de 95% de la charge consommée au cours de la première étape de réduction et la solution redevient incolore. Les CV tracés entre les différentes étapes montrent que le composé ne se dégrade pas au cours de sa réduction et sa ré-oxydation. Au-delà de cette première vague redox on observe une grande vague redox irréversible avec un pic de potentiel de réduction localisé à  $-0.860$  V vs. SCE (figure 27).

**Figure 27 : Voltammogramme cyclique du dimère à pH 3.0.**  
Concentration du POM,  $2.5 \times 10^{-4}$  M ; Electrode de travail, EPG ; pH 3.0 : 0.5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$

Il nous est apparu intéressant de comparer le dimère avec le dérivé silico-tungstique de type Keggin contenant trois centres Mo(VI),  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ , d'un point de vue comportement redox et propriétés électro-catalytiques.

- **Comparaison du comportement redox du dimère et de  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$**

La figure 28 ci-dessous présente les CVs du dimère et de  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$  dans 0.5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / pH 3.0. Bien que les trois centres Mo(VI) du composé  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$  soient équivalents, leur réduction ne se fait pas en une seule étape comme c'est le cas pour le dimère. En effet, le CV de ce composé présente 3 vagues mono-électroniques successives correspondants à la réduction à un électron de chacun des trois centres Mo(VI). On se rappelle que dans les mêmes conditions, on observe une vague unique à quatre électrons pour le dimère. On sait que du fait de la symétrie du dimère, les quatre centres Mo(VI) sont équivalents et ont leurs orbitales moléculaires au même niveau d'énergie lorsque la molécule se trouve dans son état oxydé. La capture des quatre électrons, quoique rapide, reste multi-étapes comme quasiment toute réduction pluri-électronique. On s'attendait donc à observer une levée de dégénérescence dès la capture du premier électron, qui conduirait à l'éclatement de la vague en plusieurs : deux processus bi-électroniques ou quatre processus mono-électroniques. C'est le phénomène qui est observé au cours de la réduction des trois centres Mo(VI) du composé  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ , qui sont équivalents lorsqu'elle est dans son état le plus oxydé, mais pour lesquels on observe une levée de dégénérescence dès l'addition du premier électron. On obtient trois vagues mono-électroniques successives sur le CV de  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ , alors que le CV du dimère dans les mêmes conditions présente une seule vague tétra-électronique. La levée de dégénérescence ne se

produit pas dans ce cas-ci, les quatre centres Mo restent équivalents tout au long de l'addition des quatre électrons.

**Figure 28 : Voltammogrammes cycliques du **dimère** et de  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$  à pH 3.  
Concentration du POM,  $2.5 \times 10^{-4}$  M ; Electrode de travail, EPG ; pH 3.0 : 0.5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$**

Ce comportement devrait avoir une influence bénéfique sur les propriétés électro-catalytiques du dimère. En effet, en électro-catalyse, les composés les plus intéressants sont ceux qui peuvent échanger le plus grand nombre d'électrons en une seule étape.

Comme dit plus haut, le produit a tendance à se décomposer rapidement en  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$  à pH 1.0 (figure 29).

**Figure 29 : Evolution du voltammogrammes cycliques à pH 1.0 du dimère europium en fonction du temps et comparaison avec  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$  ;  
pH 1.0 = 0.5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$**

- **Activité électro-catalytique du dimère vis à vis de la réduction de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Nous nous sommes intéressés à l'efficacité électro-catalytique du dimère vis-à-vis de la réduction du dioxygène d'une part et vis-à-vis de la réduction du peroxyde d'hydrogène d'autre part. En effet, il est important de vérifier les deux processus et surtout de comparer leurs ONSETs respectifs, i.e. la valeur de potentiel où débute la réaction électro-catalytique. Dans le cas du dimère, lorsque l'on compare l'ONSET du dioxygène avec celui du peroxyde d'hydrogène, on se rend compte que ce dernier est supérieur à celui du dioxygène. Ce qui signifie que l'électro-réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus facile à réaliser à l'aide du dimère. Du coup, lorsque l'on s'intéressera à l'électro-réduction de O<sub>2</sub> cette dernière ne s'arrête pas à la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mais va se poursuivre jusqu'à l'étape ultime de formation de H<sub>2</sub>O.

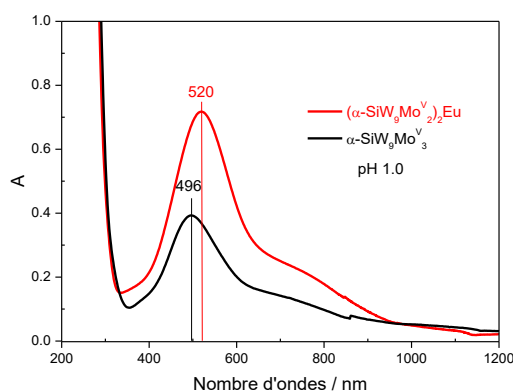
La réaction de réduction du dioxygène en eau consomme quatre moles d'électrons et quatre moles de protons par mole de dioxygène réduite. Dans le milieu 0.5 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / pH 3, le dimère est stable. Son CV enregistré pour une concentration de POM de 2.5×10<sup>-4</sup> M présente une vague à quatre électrons. On se rend compte que le nombre d'électrons et le rapport de concentration protons sur POM, [H<sup>+</sup>] / [POM] = 4, respectent bien la stœchiométrie de l'équation : O<sub>2</sub> + 4 H<sup>+</sup> + 4 e<sup>-</sup> = 2H<sub>2</sub>O.

La figure 30A confirme bien que la réduction de peroxyde d'hydrogène est plus facile que celle du dioxygène. D'autre part on constate que, en ce qui concerne la réduction de peroxyde d'hydrogène, l'efficacité de cette réaction augmente au cours des cycles successifs (figure 30B). Ce phénomène d'activation n'est pas observé avec le composé α-SiW<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub>, qui par ailleurs est moins efficace que le dimère et pour lequel, si l'on se fie aux ONSETs relevés sur les CVs (cf. annexe II.2.4.), la réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> commence à des potentiels plus négatifs que celle de O<sub>2</sub>.

**Figure 30 : (A) Voltammogrammes cycliques du dimère seul sous atmosphère d'argon, en présence de O<sub>2</sub>, solution saturée par barbotage et maintenue sous une pression positive de O<sub>2</sub>, et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH 3.0 ; (B) Voltammogrammes cycliques successifs du dimère en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH 3.0.**  
**Concentration du POM,  $2.5 \times 10^{-4}$  M ; Electrode de travail, EPG ; pH 3.0 : 0.5 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 2 mV.s<sup>-1</sup>**

Ce dimère paraît donc intéressant notamment pour des études d'électro-luminescence puisqu'il a la faculté de pouvoir échangé quatre électrons d'un coup à un seul potentiel. Il faudrait donc compléter l'étude de ce composé par une caractérisation en luminescence.

L'analyse par spectroscopie UV-visible du composé réduit à quatre électrons montre une allure similaire aux composés substitués réduits présentés auparavant avec toutefois un léger shift d'une vingtaine de nanomètres vers de plus grandes longueurs d'ondes pour le maxima de pic explicable par une délocalisation des électrons ajoutés différente du fait de la structure du POM.



**Figure 31 : Spectres UV – visible de  $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$  réduit à quatre électrons et  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$  réduit à 3 électrons.**  
**Concentration du POM,  $10^{-4}$  M ; pH 1.0 = 0.5 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

## Conclusion

Ce second chapitre a été consacré à la synthèse et l'étude électrochimique de différents polyphosphotungstates substitués de la famille Dawson :  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18-x}\text{M}_x$  (où  $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$  ou  $\text{V}^{\text{V}}$  et  $x = 1, 3$  ou  $6$ ). Les différentes études ont permis de comprendre les différents mécanismes d'échange(s) d'électron(s) au sein des différentes structures. Ces études expérimentales ont été complétées par des calculs théoriques par DFT qui ont amenés davantage d'informations pour la compréhension des différents phénomènes. L'insertion des électrons au sein de la structure du POM va engendrer deux phénomènes principaux : la stabilisation d'un couple d'électrons par appariement et la stabilisation électrostatique. Ces électrons vont également être délocalisés sur l'ensemble des sites apicaux ou équatoriaux selon le POM. Chaque composé a ses caractéristiques propres et il a pu être identifié que les sites équatoriaux sont les premiers à être réduits. Toutefois, les centres molybdiques sont davantage privilégiés lors des premières étapes de réduction créant ainsi un comportement mixte pour certains composés comme l'espèce monosubstitué  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$ .

Cette étude a ensuite été complétée par l'analyse de composés analogues de la famille Keggin qui a appuyé les différentes hypothèses faites auparavant sur la famille Dawson. En effet, le comportement électrochimique en fonction du nombre de substituants va être reproduit pour les espèces molybdiques peu importe la famille. Dans cette étude, il a également été synthétisé un nouveau composé, un dimère de la famille Keggin :  $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$ . Ce dimère a été obtenu à la suite de notre volonté de travailler avec l'espèce lacunaire  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2$ , les POMs lacunaires pouvant être substitués par de nombreux métaux « d » ou « f » à choisir selon l'application souhaitée. Ce dimère a notamment montré un comportement électro-catalytique très intéressant vis-à-vis de la production d'eau par réduction de l'oxygène.

A partir de ses conclusions, certains des composés vont donc être utilisés pour la prochaine étape : la synthèse de nanoparticules métalliques créant ainsi des matériaux hybrides POMs-NPs qui constituera le chapitre suivant.



## Référence bibliographiques

---

- (1) Contant, R.; Herve, G. *Rev. Inorg. Chem.* **2002**, *22*, 63–111.
- (2) Contant, R.; Ciabrini, J.-P. *J. Chem. Res.* **1977**, *222*, 2601.
- (3) Contant, R.; Ciabrini, J.-P. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 1525–1528.
- (4) Ciabrini, J. P.; Contant, R.; Fruchart, J. M. *Polyhedron* **1983**, *2*, 1229–1233.
- (5) Mbomekalle, I.-M.; Lu, Y. W.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 86–90.
- (6) Contant, R. *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 104–111.
- (7) Contant, R.; Teze, A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4610–4614.
- (8) Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J. M.; Ciabrini, J. P.; Fournier, M. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2916–2921.
- (9) Finke, R. G.; Rapko, B.; Saxton, R. J.; Domaille, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2947–2960.
- (10) Abbessi, M.; Contant, R.; Thouvenot, R.; Herve, G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1695–1702.
- (11) Contant, R.; Abbessi, M.; Thouvenot, R.; Hervé, G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3597–3604.
- (12) Cadot, E.; Thouvenot, R.; Teze, A.; Herve, G. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4128–4133.
- (13) Canny, J.; Teze, A.; Thouvenot, R.; Herve, G. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2114–2119.
- (14) Contant, R.; Fruchart, J.; Hervé, G.; Tézé, A. *Comptes Rendus l'Académie des Sci. Paris* **1974**, *278*, 199–202.
- (15) Gaunt, A. J.; May, I.; Sarsfield, M. J.; Collison, D.; Helliwell, M.; Denniss, I. S. *Dalton Trans.* **2003**, 2767–2771.
- (16) Luo, Q.; Howell, R. C.; Bartis, J.; Dankova, M.; Horrocks, W. D.; Rheingold, A. L.; Francesconi, L. C. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6112–6117.
- (17) Ostuni, A.; Bachman, R. E.; Pope, M. T. *J. Clust. Sci.* **2003**, *14*, 431–446.
- (18) Bassil, B. S.; Dickman, M. H.; von der Kammer, B.; Kortz, U. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2452–2458.
- (19) Sadakane, M.; Dickman, M.; Pope, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2914–2916.
- (20) VanPelt, C. E.; Crooks, W. J.; Choppin, G. R. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *346*, 215–222.
- (21) Yamase, T.; Ozeki, T.; Ueda, K. *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1572–1574.
- (22) Pope, M. T.; Papaconstantinou, E. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1147–1152.
- (23) Keita, B.; Nadjo, L. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *227*, 77–98.
- (24) Keita, B.; Girard, F.; Nadjo, L.; Contant, R.; Canny, J.; Richet, M. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *478*, 76–82.
- (25) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Avisse, B.; Contant, R.; Canny, J.; Richet, M. *Electrochem. commun.* **2000**, *2*, 145–149.
- (26) Altenau, J.; Pope, M. T.; Prados, R. a; So, H. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 417–421.
- (27) Pope, M. T.; Varga, G. M. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1249–1254.
- (28) Mbomekallé, I.-M.; López, X.; Poblet, J. M.; Sécheresse, F.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7001–7006.
- (29) Keita, B.; Belhouari, a; Nadjo, L.; Contant, R. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *442*, 49–57.
- (30) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjo, L.; Contant, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 473–479.

## Chapitre II – Synthèses et études électrochimiques des polyoxométallates

- (31) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L.; de Oliveira, P.; Ranjbari, A.; Contant, R. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1057–1066.
- (32) McGregor, D.; Burton-Pye, B. P.; Howell, R. C.; Mbomekalle, I. M.; Lukens, W. W.; Bian, F.; Mausolf, E.; Poineau, F.; Czerwinski, K. R.; Francesconi, L. C. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1670–1681.
- (33) McGregor, D.; Burton-Pye, B. P.; Mbomekalle, I. M.; Aparicio, P. A.; Romo, S.; López, X.; Poblet, J. M.; Francesconi, L. C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9017–9028.
- (34) López, X.; Carbó, J. J.; Bo, C.; Poblet, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7537–7571.
- (35) Kozik, M.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7627–7630.
- (36) Kozik, M.; Casan-pastor, N.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7697–7701.
- (37) Jorris, T. L.; Kozik, M.; Casañ-Pastor, N.; Domaille, P. J.; Finke, R. G.; Miller, W. K.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7402–7408.
- (38) Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5418–5423.
- (39) Kozik, M.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2748–2749.
- (40) Parent, L.; Aparicio, P. A.; de Oliveira, P.; Teillout, A.-L.; Poblet, J. M.; López, X.; Mbomekallé, I. M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5941–5949.
- (41) Harmalker, S. P.; Leparulo, M. A.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4286–4292.
- (42) Aparicio, P. A.; López, X.; Poblet, J. M. *J. Mol. Eng. Mater.* **2014**, *02*, 1440004.
- (43) Sadakane, M.; Steckhan, E. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 219–238.
- (44) Cadot, E. Caractérisation et réactivité de polyoxométallates contenant V, Mo et W. Application à la déhydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, Université de Paris 6, 1991.
- (45) Jing, J.; Burton-Pye, B. P.; Francesconi, L. C.; Antonio, M. R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6889–6899.

## Liste des figures et des tableaux

Figure 1 : Représentation polyédrique de l'isomère $\alpha$ de la structure de Dawson .....	53
Figure 2 : Schéma présentant les voies de synthèses des différentes espèces lacunaires .....	55
Figure 3 : Schéma de synthèses des espèces substituées .....	56
Figure 4 : Représentation structurale du dimère $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$ .....	58
Figure 5 : Spectres RMN $^{183}\text{W}$ du dimère $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$ .....	59
Figure 6 : Spectres UV-visible du dimère, $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$ , du précurseur d'euporium $\text{EuCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ , et de l'espèce lacunaire $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2$ à pH 4.7 (tampon acétate).....	60
Figure 7 : Voltammogrammes cycliques de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ : (A) comparaison des quatre vagues réversibles à pH 0.3 et pH 3.0 ; (B) CV complet avec la dernière vague irréversible à pH 3.0. pH 3.0 = 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; pH 0.3 = 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage 10 $\text{mV.s}^{-1}$ ..	61
Figure 8 : Voltammogrammes cycliques : (A) comparaison entre $\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}$ et $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ à pH 3.0 ; (B) comparaison de $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ entre pH 0.3 et pH 3.0. pH 3.0 = 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; pH 0.3 = 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage 10 $\text{mV.s}^{-1}$ .....	62
Figure 9 : Voltammogrammes cycliques : comparaison entre $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ et $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ à (A) pH 3.0 ; (B) pH 0.3 .....	63
Figure 10 : Voltammogrammes cycliques à pH 3.0 de (A) $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ et $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}$ et (B) $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ et $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}$ ; pH 3.0 = 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage 10 $\text{mV.s}^{-1}$ .....	63
Figure 11 : Voltammogrammes cycliques comparant les trois espèces lacunaires de la famille Dawson à pH 3.0 pH 3.0 = 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage 10 $\text{mV.s}^{-1}$ .....	64
Figure 12 : Voltammogrammes cycliques : (A) comparaison entre $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{V}$ et $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ à pH 3.0 ; (B) comparaison de $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{V}$ entre pH 0.3 et pH 3.0. pH 3.0 = 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; pH 0.3 = 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage 10 $\text{mV.s}^{-1}$ .....	65
Figure 13 : Comparaison des voltammogrammes cycliques à pH 0.3 : (A) $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ et $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$ ; (B) $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$ et $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{V}$ pH 0.3 = 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage 10 $\text{mV.s}^{-1}$ .....	66
Figure 14 : Variation du potentiel redox apparent pour les trois premiers processus de $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$ en fonction du pH (électrolyte : 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) .....	67
Figure 15 : Voltammogrammes cycliques à pH 3.0 de $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$ montrant la particularité du quatrième processus redox pH 3.0 = 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage 10 $\text{mV.s}^{-1}$ .....	68

Figure 16 : (A) voltammogrammes cycliques de $\alpha_1$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo et $\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo à pH 0.3 ; (B) évolution du potentiel apparent des trois premiers processus redox pour $\alpha_1$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo et $\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo pH 0.3 = 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	69
Figure 17 : (A) voltammogrammes cycliques de $\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo et $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> à pH 3.0 ; (B) évolution du voltammogramme cyclique de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> en fonction du pH ; (C) variation du potentiel redox apparent pour les quatre premiers processus de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> en fonction du pH électrolyte : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	71
Figure 18 : Voltammogrammes cycliques de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> et $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> à pH 3.0 pH 3.0 = 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	72
Figure 19 : (A) voltammogrammes cycliques de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> avant et après réduction des six centres molybdiques dans HCl pH 1.0 ; (B) coulométrie à potentiel contrôlé à -0.35 V vs. SCE vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	72
Figure 20 : (A) évolution du voltammogramme cyclique de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> en fonction du pH ; (B) variation du potentiel redox apparent pour les quatre premiers processus de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> en fonction du pH électrolyte : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	73
Figure 21 : Voltammogrammes cycliques de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> et $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> à pH 3.0 pH 3.0 = 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	74
Figure 22 : Voltammogrammes cycliques à pH 3.0. Comparaison entre les dérivés lacunaires et les espèces substituées correspondantes : (A) $\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo et $\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> ; (B) $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> et $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> ; (C) $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> et $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> pH 3.0 = 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	75
Figure 23 : Représentation des deuxième et troisième processus de réduction pour les isomères $\alpha_1$ - et $\alpha_2$ -P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo.....	79
Figure 24 : voltammogrammes cycliques à pH 1.0 des vagues réversibles de (A) $\alpha$ -SiW <sub>9</sub> Mo <sub>3</sub> ; (B) $\alpha$ -SiW <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> ; (C) $\alpha$ -SiW <sub>11</sub> Mo et (D) $\alpha$ -SiW <sub>12</sub> ; pH 1.0 = 0.5 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	81
Figure 25 : Spectres UV-visible lors des premiers états de réduction obtenus au cours des expériences de spectroélectrochimie pour (A) $\alpha$ -SiW <sub>11</sub> Mo ; (B) $\alpha$ -SiW <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub> et (C) $\alpha$ -SiW <sub>9</sub> Mo <sub>3</sub> .....	83
Figure 26 : Voltammogrammes cycliques du dimère et de $\alpha$ -SiW <sub>9</sub> Mo <sub>2</sub> à pH 3.0. Concentration du POM, 2.5×10 <sup>-4</sup> M ; Electrode de travail, EPG ; pH 3.0 : 0.5 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	84

Figure 27 : Voltammogramme cyclique du dimère à pH 3.0. Concentration du POM, $2.5 \times 10^{-4}$ M ; Electrode de travail, EPG ; pH 3.0 : 0.5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	85
Figure 28 : Voltammogrammes cycliques du dimère et de $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ à pH 3. Concentration du POM, $2.5 \times 10^{-4}$ M ; Electrode de travail, EPG ; pH 3.0 : 0.5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	86
Figure 29 : Evolution du voltammogrammes cycliques à pH 1.0 du dimère europium en fonction du temps et comparaison avec $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ ; pH 1.0 = 0.5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	86
Figure 30 : (A) Voltammogrammes cycliques du dimère seul sous atmosphère d'argon, en présence de $\text{O}_2$ , solution saturée par barbotage et maintenue sous une pression positive de $\text{O}_2$ , et en présence de $\text{H}_2\text{O}_2$ à pH 3.0 ; (B) Voltammogrammes cycliques successifs du dimère en présence de $\text{H}_2\text{O}_2$ à pH 3.0. Concentration du POM, $2.5 \times 10^{-4}$ M ; Electrode de travail, EPG ; pH 3.0 : 0.5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage $2 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	88
Figure 31 : Spectres UV – visible de $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$ réduit à quatre électrons et $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ réduit à 3 électrons. Concentration du POM, $10^{-4}$ M ; pH 1.0 = 0.5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .....	88
Tableau 1 : Déplacement chimique (ppm) et intégration des pics RMN $^{183}\text{W}$ du dimère .....	60
Tableau 2 : Potentiels de pic cathodique de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ , $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}$ , $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}$ et $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}$ à pH 3.0 (0.5M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) et nombre d'électron(s) échangé(s) correspondant .....	64
Tableau 3 : Potentiel redox apparent pour les trois premiers processus de $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$ en fonction du pH (électrolyte : 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) .....	67
Tableau 4 : Potentiel redox apparent pour les quatre premiers processus de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$ en fonction du pH (électrolyte : 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) .....	70
Tableau 5 : Potentiel redox apparent pour les quatre premiers processus de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$ en fonction du pH (électrolyte : 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) .....	73
Tableau 6 : Energies de réduction (REs en eV) calculées par DFT des différents composés étudiés.....	76
Tableau 7 : Potentiel redox apparent des processus réversibles à pH 1.0 des quatre composés silicotungstates (0.5 M $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).....	82

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE  
NANOPARTICULES METALLIQUES



## Chapitre III – Synthèse et caractérisations de nanoparticules métalliques

### Introduction

Comme nous l'avons rappelé dans le premier chapitre, les polyoxométallates peuvent parfaitement convenir à la synthèse de nanoparticules (NPs) métalliques, ils sont capables de jouer à la fois le rôle de réducteur et de surfactant/stabilisant (ou *capping agent*).<sup>1</sup> La synthèse de nanoparticules via l'utilisation de POMs se fait selon trois grands axes : par voie électrochimique,<sup>2-7</sup> par l'utilisation d'un réducteur chimique,<sup>8</sup> ou par irradiation UV – visible du POM.<sup>9-12</sup> Nous privilégierons cette dernière voie dans le cadre de nos travaux puisqu'elle permet un suivi direct par spectroscopie UV-visible de la formation des nanoparticules.

Dans le second chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude électrochimique de différents dérivés molybdiques de la famille des phosphotungstates de type Dawson afin de comprendre, d'expliquer et d'exploiter les différents mécanismes qui gouvernent les échanges électroniques et nous les avons comparés avec leurs parents (lacunaires et saturés) et/ou homologues vanadiques.

Afin d'éviter la multiplication d'expériences au cours de cette étude, nous avons décidé de continuer ce travail avec les deux POMs tri-substitués  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$ . En effet, les trois centres  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  ou  $\text{V}^{\text{V}}$  échangent jusqu'à trois électrons à des potentiels peu négatifs. A la vue du nombre d'électrons échangés, les POMs tri-substitués présentent un avantage notable pour la réduction des cations métalliques  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  ou  $\text{Au}^{3+}$ , si on les compare aux POMs mono-substitués  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{M}$  ( $x = 1$  ou  $2$  et  $\text{M} = \text{Mo}$  ou  $\text{V}$ ) qui, dans les mêmes conditions, n'échangent qu'un seul électron. Enfin, les POMs hexa-substitués  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$  et  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{V}_6$  permettent d'échanger un nombre d'électrons encore plus important, mais leur synthèse et leur caractérisation sont bien plus délicates. Le projet sous-jacent à la conception de nanoparticules par réaction avec un POM repose sur un éventuel effet synergique entre chacun des composants, NP et POM, pour des applications en électro-catalyse (ce qui constituera le prochain chapitre).

La spectroscopie UV – visible sera largement utilisée puisque cette technique est de mise en œuvre aisée et permet une analyse qualitative très rapide des différents échantillons.



### III.1. Etudes UV - visible des polyoxométallates

#### III.1.1. Etude des états de réduction de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{M}_3$ (M = Mo et V) par spectroélectrochimie

Cette première partie a pour objectif la détermination des signatures en spectroscopie UV – visible des différents états de réduction des POMs qui serviront à la synthèse de NPs métalliques. Pour cette étude, la spectroélectrochimie est une technique de choix qui couple la spectroscopie UV – visible aux expériences d'électrochimie. Nous nous en sommes notamment servis pour l'acquisition des spectres UV – visible représentant les différents états de réduction des POMs, étude indispensable pour assurer le suivi de l'état de réduction du POM au cours des expériences d'irradiation. En effet, cette technique permet de pouvoir tracer des spectres UV – visible en continu tout au long de l'électrolyse. A partir de cette technique, il a également été possible de mettre en avant la présence de point isobestique, synonyme de la conservation de la structure du composé au cours de l'addition d'électrons.

Le composé  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  a été successivement réduit à 1, 2 et 3 électrons afin d'amener les trois centres molybdiques à l'état d'oxydation +V. Les spectres UV – visible enregistrés en continu au cours de cette électrolyse montrent clairement une différence entre chaque état de réduction du POM (figure 1). Lorsque le POM est réduit à 1 électron, un pic d'absorbance est observé autour de 720 nm. Pour les états de réduction supérieurs, les spectres UV – visible se ressemblent beaucoup avec un pic très intense à 540 nm pour l'ajout du second électron, pic qui va subir un léger shift vers des longueurs d'onde plus élevées pour le troisième électron et se trouver autour de 550 nm. Dans tous les cas, la forte augmentation d'absorbance en dessous de 400 nm est due au transfert de charge oxygène  $\rightarrow$  métal au sein du POM (les sauts d'absorbance à 860 nm sont dus à l'appareillage et au changement de détecteur du spectrophotomètre). Les points isobestiques sont situés à 380, 400 et 370 nm pour les réductions à 1, 2 et 3 électrons, respectivement.

Contrairement à son homologue molybdique, il n'est pas possible de réduire séparément les centres  $\text{V}^{\text{V}}$  de l'espèce trisubstitué vanadique  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$  à 1, 2 et 3 électrons au pH étudié. En effet, ces trois étapes redox sont très proches et sur le CV du composé  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$  enregistré à pH 5.0, elles représentent une vague composite présentant un seul épaulement (figure 2). Il est donc possible, à pH 5.0, de le réduire à 1 puis à 3 électrons. Lors du premier processus de réduction, l'absorbance augmente sur l'ensemble de la fenêtre spectrale avec un pic d'absorbance caractéristique vers 740 nm. Le point isobestique, quant à lui, est situé à 500 nm.

L'ajout de deux électrons supplémentaires va entraîner une baisse d'absorbance au-delà de 600 nm et un pic d'absorbance va apparaître vers 470 nm. On peut également noter la présence de, non pas un, mais deux points isobestiques vers 410 et 580 nm.

**Figure 1 : Etude par spectroélectrochimie de  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub> : (A) voltammogramme cyclique présentant les processus redox des trois centres molybdiques ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup> ; (B) spectres UV – visible pris lors des différentes étapes de réduction (concentration en POM 10<sup>-4</sup> M)  
pH 3.0 = 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

**Figure 2 : Etude par spectroélectrochimie de  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub> : (A) voltammogramme cyclique présentant les processus redox des trois centres vanadiques ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup> ; (B) spectres UV – visible pris lors des différentes étapes de réduction (concentration en POM 10<sup>-4</sup> M)  
pH 5.0 = 0.4 M NaAcO + CH<sub>3</sub>COOH**

Dans les deux cas, les pics d'absorbance observés, que ce soit pour l'espèce molybdique ou l'espèce vanadique, contiennent une contribution de transitions *d-d* attribuées aux centres Mo<sup>5+</sup> et/ou V<sup>4+</sup>. Ces transitions, typiques de centre métallique de configuration nd<sup>1</sup> sont peu intenses

et la plupart du temps situées dans le domaine du visible. On observe également des transferts de charge d'intervalence caractéristique de ces complexes à valence mixte. Selon la nature du transfert ( $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$  ou  $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{W}^{6+}$ ), ces absorbances s'étalent sur l'ensemble du spectre du proche infra-rouge jusqu'à l'UV-visible.

### III.1.2. Irradiation des POMs dans le domaine du visible ( $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ )

#### III.1.2.a. Comparaison entre photo-réduction et électro-réduction

L'irradiation est une technique utilisée depuis plusieurs décennies afin de réduire les POMs.<sup>13–15</sup> Toutefois, l'irradiation dans le domaine du visible est très rare, les expériences d'irradiation décrites dans la littérature ont lieu dans le domaine de l'UV. En effet, pour que l'irradiation puisse fonctionner pour la réduction du POM, il faut que ce dernier soit capable de recevoir l'énergie du rayonnement incident, en d'autres mots, il faut qu'il absorbe dans le domaine choisi. Or, la plupart des polyoxométallates n'absorbe pas ou peu dans le domaine du visible. En revanche, l'utilisation de lumière UV est très efficace puisque ce domaine correspond à celui du pic de transfert de charge oxygène  $\rightarrow$  métal au sein du POM et qui est très intense.

Par volonté de travailler dans les conditions les plus douces, nous avons décidé d'utiliser un filtre qui va couper les rayonnements de longueurs d'onde inférieure à 400 nm afin de nous limiter au domaine du visible. En effet, les deux POMs sélectionnés pour cette étude absorbent l'énergie fournie par la lumière visible. De plus, les irradiations ont été effectuées dans de l'eau distillée sans ajout de sel ou d'acide (les POMs étant suffisamment stables pour permettre ces études). Il est important de noter que les résultats en spectroscopie UV – visible sont très similaires que les irradiations soient faites dans l'eau ou dans un milieu plus acide. Il ne faut pas oublier que pour réduire le POM par photoréduction, il est nécessaire d'y ajouter un donneur sacrificiel d'électrons : l'isopropanol dont la concentration sera fixée à 0.5 M. Le montage utilisé (cf. annexe I.6) permet une agitation constante de l'échantillon sous le faisceau lumineux à l'aide du dégazage à l'argon (nécessaire pour que les espèces réduites soient stables).

La puissance de sortie de lampe a été arbitrairement fixée à 1000 W. Toutefois, la puissance reçue par l'échantillon va dépendre de nombreux facteurs comme la distance entre la lampe et l'échantillon, l'ouverture de l'obturateur de sortie de lampe, ... . Le montage a été conçu pour que l'échantillon reçoive une puissance de  $1.65 \text{ W.cm}^{-2}$  pour toutes les expériences. Un test avec une puissance moindre a tout de même été effectué.

Les spectres UV – visible obtenus au cours des expériences d’irradiation pour les deux POMs étudiés sont présentés ci-après (figure 3, figure 4). Ils sont évidemment similaires à ceux obtenus par spectroélectrochimie. En revanche, il est beaucoup plus difficile d’obtenir une espèce réduite à 2 électrons par irradiation (dans les conditions choisies) même si les spectres UV – visible montre tout de même la présence d’espèces réduites à 2 électrons en très faible quantité.

**Figure 3 : Spectres UV – visible obtenus pendant la réduction de  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub> par (A) irradiation et par (B) CPC.**

**Figure 4 : Spectres UV – visible obtenus pendant la réduction de  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub> par (A) irradiation et par (B) CPC.**

#### *III.1.2.b. Influence de la puissance de la lampe d’irradiation*

Comme dit précédemment, un rapide test a été fait en faisant varier la puissance reçue par l’échantillon, sachant que le rayonnement solaire incident moyen à la surface de la Terre est de

$0.34 \text{ W.cm}^{-2}$ .<sup>16</sup> Les résultats obtenus montrent clairement l'influence que va jouer ce paramètre sur la réduction du POM : plus la puissance sera faible, plus la vitesse de réduction du POM sera lente. En effet, à une puissance de  $0.28 \text{ W.cm}^{-2}$ , la réduction a bien lieu mais au bout de 3h, les 100% de POMs réduits à 1 électron ne sont pas encore atteints alors qu'il fallait moins de 10 minutes dans le cas précédent. Au regard, de la courbe de variation de l'absorbance de pic en fonction du temps d'irradiation, il semble possible d'atteindre les 100% de transformation mais dans un temps relativement long.

**Figure 5 : Spectres UV – visible obtenus pendant la réduction de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  par irradiation à puissance différente : (A)  $1.65 \text{ W.cm}^{-2}$  et (B)  $0.28 \text{ W.cm}^{-2}$ . (C) Comparaison de l'absorbance à 720 nm en fonction du temps d'irradiation pour les deux puissances.**

#### *III.1.2.c. Influence de concentration en isopropanol*

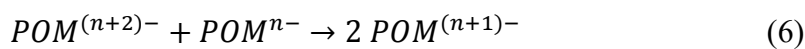
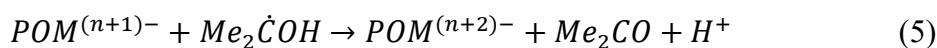
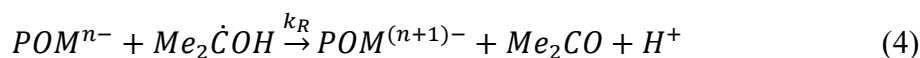
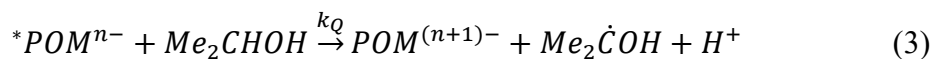
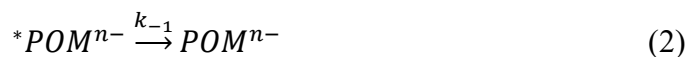
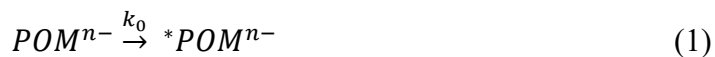
Enfin, une dernière étude a été menée sur l'influence de la concentration en isopropanol. Il a d'abord fallu déterminer les coefficients d'extinction molaire des deux espèces réduites à 1 électrons afin d'avoir une comparaison cohérente et normalisée, et également pouvoir effectuer

une étude cinétique (tableau 1). Ce coefficient va nous permettre de relier l'absorbance mesurée à notre concentration en POM réduit à 1 électron au sein de l'échantillon au cours des expériences d'irradiation grâce à la loi de Beer-Lambert.

**Tableau 1 : Coefficient d'extinction molaire des deux POMs étudiés réduits à un électron au pic d'absorbance.**

POM	$\lambda$ / nm	$\epsilon_\lambda$ / L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> <sup>7-</sup>	720	1410
P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> <sup>10-</sup>	740	792

L'ensemble des spectres UV – visible en fonction de la concentration en isopropanol est montré en annexe (cf. annexe II.3.1). Nous ne montrerons ici que la variation de la concentration en POM réduit à 1 électron en fonction du temps d'irradiation pour les différentes concentrations en isopropanol. Les résultats en absence d'isopropanol sont cohérents avec ce qui peut être attendu, puisqu'aucune réduction n'est observée. L'étude cinétique (détaillée en annexe, cf. annexe II.3.2.) est basée sur les travaux de T. Yamase, qui a proposé le mécanisme de réduction des POMs par voie photochimique suivant, où la première réaction traduit l'excitation du POM sous l'effet du rayonnement incident le conduisant à un état fortement oxydant :<sup>17,18</sup>



A partir des équations 1, 2 et 3 (les réactions 4, 5 et 6 étant trop rapide pour interférer), et en appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire sur  ${}^*POM^{n-}$ , on peut en déduire que la concentration en POM réduit à 1 électron,  $POM^{(n+1)-}$ , suit une loi exponentielle de type :

$$\left[ POM^{(n+1)-} \right] = \left[ POM^{n-} \right]_i \cdot (1 - e^{-Bt})$$

$$\text{avec } B = \frac{k_0 [Me_2CHOH] k_0}{\{k_{-1} + k_0 [Me_2CHOH]\}}$$

Attention toutefois, une observation attentive des spectres UV – visible montre l’augmentation de la concentration de l’espèce réduite à 2 électrons lorsque la concentration en isopropanol augmente, et il est primordial de ne pas considérer cette contribution dans les régressions exponentielles effectuées. Pour les concentrations élevées en isopropanol, seuls les tous premiers points ont été considérés afin de s’affranchir de la contribution des états de réduction supérieurs à 1 électron (figure 6). L’ensemble des résultats est reporté dans les deux tableaux ci-après pour chaque POM (tableau 2, tableau 3).

**Figure 6 : Variation de la concentration de  $P_2W_{15}Mo_3^{7-}$  en fonction du temps d’irradiation pour différentes concentrations d’isopropanol (les traits pleins correspondent aux régressions exponentielles).**

**Tableau 2 : Résultats des régressions exponentielles pour l’espèce molybdique**

[isopropanol] / M	$[P_2W_{15}Mo_3^{6-}]_i$ / M (obtenu par régression)	B / s <sup>-1</sup>	Coefficient de régression R <sup>2</sup>
<b>0.1</b>	8.6.10 <sup>-5</sup>	6.48E-4	0.99776
<b>0.2</b>	9.0.10 <sup>-5</sup>	1.28E-3	0.99891
<b>0.5</b>	9.0.10 <sup>-5</sup>	2.95E-3	0.99882
<b>1</b>	9.1.10 <sup>-5</sup>	5.64E-3	0.99911
<b>2</b>	9.8.10 <sup>-5</sup>	9.05E-3	0.99916

**Tableau 3 : Résultats des régressions exponentielles pour l'espèce vanadique**

<b>[isopropanol] / M</b>	<b>[P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub><sup>7-</sup>]<sub>i</sub> / M (obtenu par régression)</b>	<b>B / s<sup>-1</sup></b>	<b>Coefficient de régression R<sup>2</sup></b>
<b>0.1</b>	9.1.10 <sup>-5</sup>	2.50E-2	0.99935
<b>0.2</b>	9.3.10 <sup>-5</sup>	2.91E-2	0.99910
<b>0.5</b>	8.9.10 <sup>-5</sup>	5.03E-2	0.99988
<b>1</b>	9.8.10 <sup>-5</sup>	5.81E-2	0.99985
<b>2</b>	9.5.10 <sup>-5</sup>	6.85E-2	0.99955

Comme attendu, lorsque la concentration en isopropanol augmente, la vitesse de réduction du POM augmente également. Malheureusement, nous n'avons pas pu atteindre le palier de vitesse maximale car à partir de 5 M d'isopropanol, la dissolution du POM devient impossible (en effet, les alcools peuvent être utilisés pour précipiter les POMs).

En traçant ensuite  $1/B = f(1/[isopropanol])$  (figure 7), nous avons accès à la constante de vitesse  $k_0$  ainsi qu'au rapport  $k_{-1}/k_Q$  (tableau 4) qui traduit la compétition entre la réaction de désexcitation de  $^*POM^{n-}$  et la réaction de  $^*POM^{n-}$  avec l'isopropanol pour donner le POM réduit à 1 électron. Enfin, comme observé précédemment, le P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub> va se trouver dans un état excité beaucoup plus rapidement que P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub> sous le rayonnement incident.

**Figure 7 : Variation de 1/B (issu de la régression exponentielle) en fonction de 1/[isopropanol] pour les deux POMs étudiés.**



**Tableau 4 : Valeurs de  $k_0$  et du rapport  $k_1/k_Q$  à partir des régressions linéaires ci-dessus.**

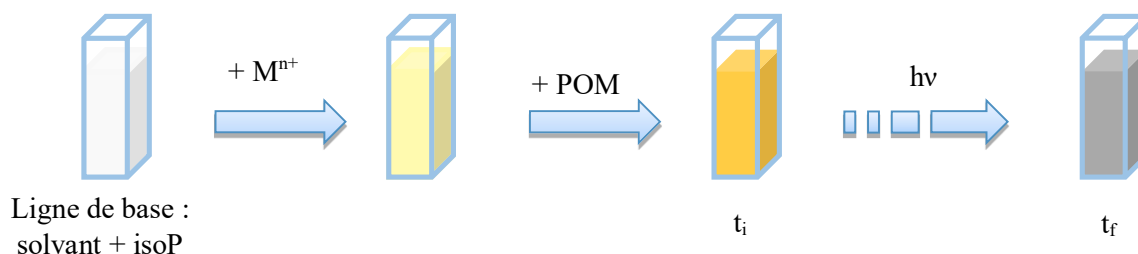
	$k_0 / s^{-1}$	$k_1/k_Q / M^{-1}$	Coefficient de régression $R^2$
$P_2W_{15}Mo_3$	3.15E-2	4.76	> 0.999
$P_2W_{15}V_3$	6.64E-2	0.18	> 0.890

### III.2. Synthèse de nanoparticules métalliques par irradiation

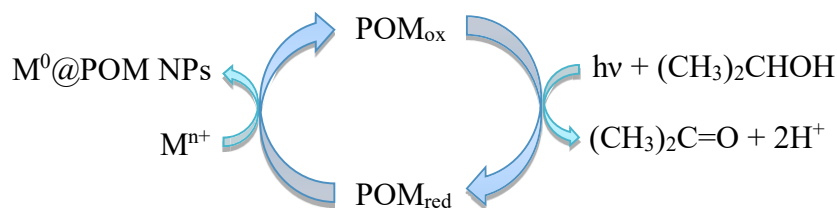
Avant toute chose, il nous faut définir le paramètre  $\gamma$  qui correspond au rapport des concentrations initiales entre le cation métallique  $M^{n+}$  et le POM.

$$\gamma = \frac{[M^{n+}]}{[POM]}$$

Dans les expériences, le principal paramètre que nous ferons varier sera donc la concentration en cation métallique alors que la concentration en POM sera maintenue fixe à 0.1 mM. La concentration d'isopropanol est fixée à 0.5 M. Le déroulement des différentes synthèses est schématisé sur la figure 8 avec prise de spectres UV – visible à chaque étape.

**Figure 8 : Schéma de synthèse de nanoparticules métalliques par irradiation.**

Cette méthode permet d'avoir un cycle d'échanges redox jusqu'à épuisement du précurseur métallique (figure 9). Le POM est réduit sous le rayonnement incident et va ensuite réduire les cations  $M^{n+}$  en  $M^0$  tout en jouant le rôle de surfactant de la particule de  $M^0$  en cours de formation.



**Figure 9 : Schéma du cycle de photoréduction du POM pour la synthèse de nanoparticules métalliques par irradiation.**

### III.2.1. Synthèse de nanoparticules de palladium en milieu sulfate de sodium

Les premiers essais ont été réalisés dans un milieu où l'on était sûr de la stabilité des POMs sur plusieurs heures. Nous avons choisi l'électrolyte notamment utilisé pour les études électrochimiques : une solution de sulfate de sodium à 0.5 M et de pH 3.0.

Le spectre UV – visible du sel de palladium est présenté en annexe (cf. annexe II.3.3.). Dès que le POM est ajouté, la signature UV – visible du palladium disparaît sous la contribution des absorptions intenses des transitions LMCT (*Ligand → Métal Charge Transfer*) du POM.

La formation des nanoparticules de palladium semble relativement aisée et rapide avec cette méthode. En effet, la SPB (*surface band plasmon*) typique des nanoparticules de palladium apparaît au bout de quelques minutes d'irradiation pour les différentes concentrations initiales du précurseur métallique ( $0.25 \leq \gamma \leq 4$ ). Les spectres UV – visible du système pour  $\gamma = 2$  sont présentés sur la figure 10. Ils sont parfaitement représentatifs de la formation de nanoparticules de palladium métallique.<sup>11,19</sup>

Dans un premier temps, on observe clairement la signature de la SBP après 2 minutes d'irradiation. Le pic d'absorbance du POM réduit n'est pas encore observé, probablement parce qu'il se ré-oxyde en réduisant le palladium(II) en accord avec le processus de formation des NPs dans ces conditions (cf. cycle présenté figure 9). Ensuite, la pente dans le domaine du visible a tendance à diminuer jusqu'à 15 minutes. Au-delà, le palladium(II) devient de moins en moins présent en solution puisqu'il continue d'être réduit par le POM qui lui commence à rester en solution sous sa forme réduite, synonyme d'un excès de POM réduit par rapport au précurseur de palladium. Si l'on continue l'irradiation, l'absorbance a tendance à diminuer sur l'ensemble de la fenêtre spectral. Ces différentes observations montrent que les particules ont donc tendance à s'agréger et à sédimenter au fond de la cuve (observation également faite à

l'œil nu). Cela est en accord avec la littérature puisque des travaux ont mis en avant que la synthèse de nanoparticules métalliques par photo-réduction d'un POM menait à une agrégation de ces particules dans une solution avec une force ionique importante.<sup>20</sup>

**Figure 10 : Spectres UV-visible obtenus pendant l'irradiation d'un mélange  $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{II}$ ,  $\gamma = 2$  en milieu  $Na_2SO_4$  0.5 M pH 3.0 (A) jusqu' 30 minutes et (B) 120 minutes d'irradiation. (C) Variation de l'absorbance à 720 nm en fonction du temps d'irradiation.**

Une conclusion importante supplémentaire a pu être tirée de ses premières études et sera vérifiée par la suite : si l'on se place à une absorbance fixe (lors de l'augmentation de celle-ci due au pic de transfert de charge oxygène  $\rightarrow$  métal du POM), par exemple  $A = 0.2$ , et qu'on regarde la variation de la longueur d'onde, on se rend compte que quand les nanoparticules de palladium synthétisées semblent stables, la longueur d'onde tend vers des valeurs plus grandes. Au moment où elles commencent à s'agréger (à environ 15 minutes d'irradiation), la longueur d'onde retombe pour revenir vers la valeur initiale, synonyme de la sédimentation des particules (figure 11). En effet, lors de l'irradiation du POM seul en solution, cette longueur

d'onde restait quasiment inchangée. Bien sûr, en fonction du paramètre  $\gamma$ , cette variation sera plus ou moins prononcée. Cette observation va permettre de discuter de la qualité et de la stabilité des nanoparticules de manière très rapide et facile à mettre en place (contrairement aux techniques type TEM, XPS, EXAFS, ...).

**Figure 11 : Variation de la longueur d'onde à une absorbance de 0.2 en fonction du temps d'irradiation pour un mélange  $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{II}$  ( $\gamma = 2$ ) en milieu sulfate de sodium et pour  $P_2W_{15}Mo_3$  seul.**

Cette analyse semble informative dans le cas de l'espèce molybdique. Pour l'espèce vanadique, elle est plus complexe à utiliser puisque dans le cas de l'irradiation du POM seul, cette longueur d'onde va fortement diminuée en fonction du temps d'irradiation engendrant un comportement aléatoire lorsque le palladium est ajouté (figure 12).

**Figure 12 : Variation de la longueur d'onde à une absorbance de 0.2 en fonction du temps d'irradiation pour  $P_2W_{15}V_3$  seul.**

En conclusion, la formation de nanoparticules dans un milieu de force ionique élevée s'accompagne d'un processus d'agrégation et de sédimentation de ces particules. Toutefois, ces études ont permis de cadrer les conditions de formation et de stabilité des nanoparticules de palladium. Dans notre cas, l'agrégation constitue une véritable limitation pour l'obtention de solutions colloïdales de nanoparticules bien dispersées. En revanche, cette technique pourrait être utile notamment pour le traitement de milieux contaminés par des métaux toxique.

### **III.2.2. Synthèse de nanoparticules de palladium dans l'eau « pure »**

Le plus simple pour limiter la force ionique de la solution de synthèse consiste à réaliser les synthèses de nanoparticules dans de l'eau distillée milliQ. Comme vu dans la partie précédente (partie III.1.2.a), les POMs sont suffisamment stables dans l'eau, en revanche le précurseur de palladium a rapidement tendance à donner des oxydes et/ou hydroxydes de palladium dans l'eau, il a donc fallu utiliser une solution mère de précurseur de palladium en milieu acide ( $H_2SO_4$ ,  $pH \approx 2$ ). La solution mère a été préparé de manière à ce que le pH ne change que très peu dans la solution finale de mélange POM/ $Pd^{2+}$ .

#### *III.2.2.a. Irradiation en présence de l'espèce molybdique*

Quel que soit le paramètre  $\gamma$  choisi (entre 0.25 et 4), les résultats obtenus sont les mêmes, seule une variation dans la cinétique pour les différents phénomènes est observée :

- La première étape lors de l'irradiation d'un mélange POM/Pd<sup>2+</sup> est la réduction du polyoxométallate que l'on peut observer grâce à l'apparition du pic d'absorbance de l'espèce réduite.
- La seconde étape est la formation des nanoparticules de Pd<sup>0</sup> avec apparition de la SPB caractéristique.
- La troisième étape est la réduction du POM résiduel.
- Enfin la dernière étape est la stabilisation de l'absorbance sur toute la fenêtre spectrale.

Prenons comme exemple la valeur  $\gamma = 1$  (figure 13). Au bout d'une minute d'irradiation le pic d'absorbance de  $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}]^{7-}$  apparaît à 720 nm. Entre 2 et 10 minutes d'irradiation, la SPB des nanoparticules de Pd<sup>0</sup> devient de plus en plus présente. A partir de 15 minutes d'irradiation, le pic d'absorbance du POM réduit croît au fur et à mesure que l'irradiation continue. On observe un décalage dans la valeur de la longueur d'onde du pic, dû à l'effet de la SPB du palladium. Enfin, entre 60 et 90 minutes d'irradiation, l'absorbance est stabilisée sur l'ensemble de la gamme spectrale. L'ensemble des spectres UV – visible en fonction de la valeur de  $\gamma$  est présenté en annexe (cf. annexe II.3.3.)

**Figure 13 : Irradiation d'un mélange  $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3/\text{Pd}^{\text{II}}$  ( $\gamma = 1$ ) : (A) spectres UV – visible obtenus en fonction du temps d'irradiation ; (B) Variation de l'absorbance à 720 nm en fonction du temps d'irradiation.**

Comme observé dans la partie précédente (partie III.2.1), si on regarde la longueur d'onde en fonction du temps d'irradiation, à 0.5 d'absorbance cette fois, celle-ci augmente pendant la formation des nanoparticules de Pd<sup>0</sup> et se stabilise à partir de 15 minutes d'irradiation traduisant ainsi la stabilité de la dispersion de Pd<sup>0</sup> (figure 14).

**Figure 14. : Variation de la longueur d'onde à une absorbance de 0.5 en fonction du temps d'irradiation pour un mélange  $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{II}$  ( $\gamma = 1$ ) dans l'eau et pour  $P_2W_{15}Mo_3$  seul..**

Les dispersions de nanoparticules de palladium sont donc stables en fin de synthèse, mais qu'advient-il de cet état sur un temps beaucoup plus long ? Cette étude a toujours été menée par spectroscopie UV – visible et il apparaît que les particules sont stables sur au moins un mois (et ce quel que soit la valeur du paramètre  $\gamma$ ). Le lendemain de la synthèse, l'absorbance a fortement décru, cela est tout simplement dû au fait que le POM réduit s'est ré-oxydé au contact à l'air mais la SPB du palladium est bien observée (figure 15). En effet, si l'on suit l'évolution de l'absorbance à 720 nm au cours du temps juste après la fin de l'irradiation, on voit que dès que l'échantillon est mis en présence d'air, cette absorbance diminue, synonyme de ré-oxydation du POM. On observe ensuite très peu de changement entre les spectres pris le lendemain de la synthèse et 28 jours après la synthèse. La petite baisse observée est attribué au POM lui-même qui doit sans doute évoluer dans l'eau sur une période aussi longue. Si on regarde une nouvelle fois la longueur d'onde à l'absorbance  $A = 0,5$ , elle est maintenue autour de  $\lambda = 380$  nm.

**Figure 15 : (A) Spectres UV – visible présentant l'évolution du mélange  $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{II}$  ( $\gamma = 1$ ) sur plusieurs jours ; (B) Variation de l'absorbance à 720 nm en fonction du temps après la fin de l'irradiation.**

Enfin une dernière étape a permis de concentrer les solutions de nanoparticules de palladium en fin de synthèse juste après l'irradiation. Pour cela, les préparations ont été centrifugées à 15000 tours/minute pendant 30 minutes. Une fois de plus les spectres UV – visible montrent bien que les particules sédimentent dans le culot et que le surnageant ne contient plus que le POM réduit (figure 16). Les particules ainsi tombées dans le culot peuvent être facilement re-dispersées par ultrasons. La centrifugation va donc permettre de pouvoir « laver » les particules et effacer toutes traces de précurseur métallique et/ou POM libres.

**Figure 16 : Spectres UV – visible avant et après centrifugation d'une synthèse de nanoparticules de Pd par irradiation avec  $P_2W_{15}Mo_3$ .**



En conclusion, l'espèce molybdique est un très bon candidat pour produire des nanoparticules de palladium stables dans le temps. Il reste cependant à déterminer la taille et la véritable nature de ces nanoparticules.

#### *III.2.2.b. Irradiation en présence de l'espèce vanadique*

Les différents phénomènes observés lors de la synthèse de nanoparticules de palladium avec l'espèce vanadique sont les mêmes que ceux observés pour l'espèce molybdique, à savoir : réduction du POM avec apparition d'une forte absorption centrée sur 740 nm, formation des nanoparticules de palladium, augmentation de la concentration en POM réduit après la formation des NPs (figure 17).

**Figure 17 : Irradiation d'un mélange  $P_2W_{15}V_3/Pd^{II}$  ( $\gamma = 1$ ) : (A) spectres UV – visible obtenus en fonction du temps d'irradiation ; (B) Variation de l'absorbance à 740 nm en fonction du temps d'irradiation**

La principale différence observée par rapport à l'espèce molybdique concerne la stabilité. Comme dit précédemment (partie III.2.1), la variation de la longueur d'onde à une absorbance fixe ne nous permet pas de faire une hypothèse sur la stabilité des particules. Cette variation peut être due à la formation des nanoparticules mais également à la réduction du POM. Ces deux contributions ne nous permettent pas d'exploiter cette analyse et ainsi rendre compte de la stabilité des nanoparticules. Néanmoins, sur le plus long terme, il semble que l'espèce vanadique parvienne à stabiliser les nanoparticules en suivant un comportement similaire à celui observé pour l'espèce molybdique pour  $\gamma \leq 2$  : diminution de l'absorbance lors des premiers jours puis stabilisation avec une bande plasmon toujours bien visible. En revanche, si on prend la synthèse avec un  $\gamma$  de 4, la SPB finit par complètement disparaître, synonyme de l'agrégation et/ou augmentation de la taille des NPs, ce qui n'était pas le cas avec l'espèce molybdique (figure 18).

Enfin, la centrifugation permet également de séparer les nanoparticules formées avec l'espèce vanadique (figure 19).

**Figure 18 : Spectres UV – visible présentant l'évolution de mélanges POM/Pd<sup>II</sup> ( $\gamma = 4$ ) sur plusieurs jours : (A) avec P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub> et (B) avec P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub>.**

**Figure 19 : Spectres UV – visible avant et après centrifugation d'une synthèse de nanoparticules de Pd par irradiation avec P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub>.**

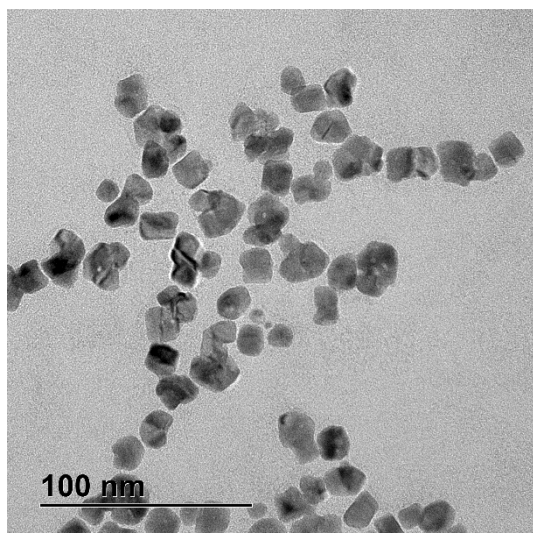
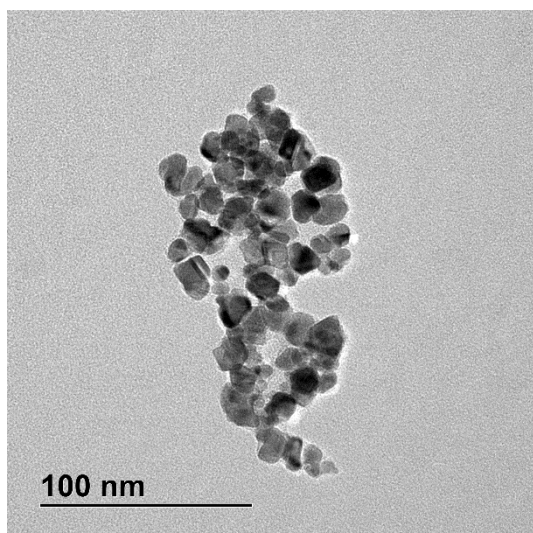
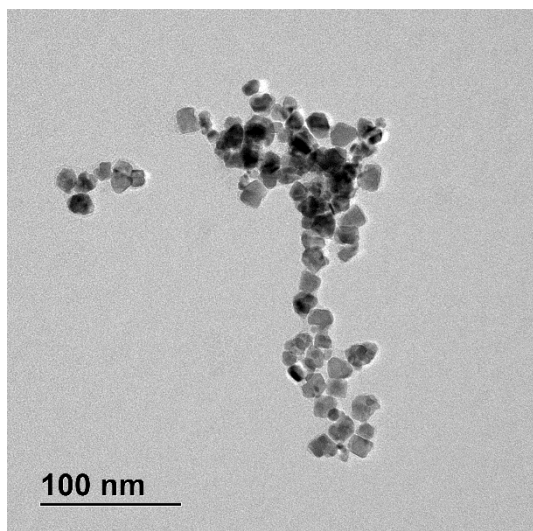
### **III.3. Caractérisation physico-chimiques des nanoparticules de palladium obtenues par irradiation**

#### **III.3.1. Microscopie électronique en transmission**

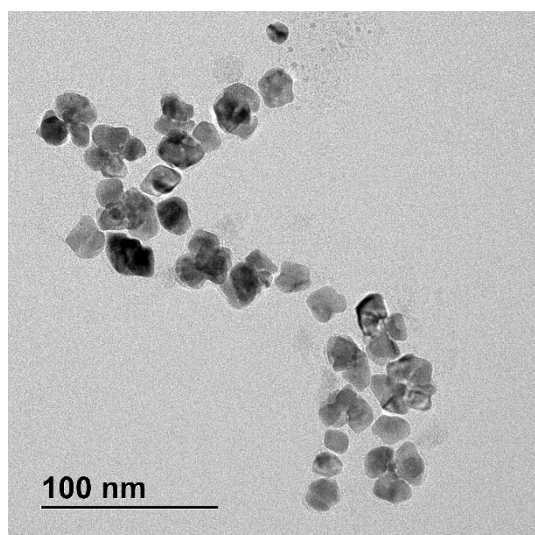
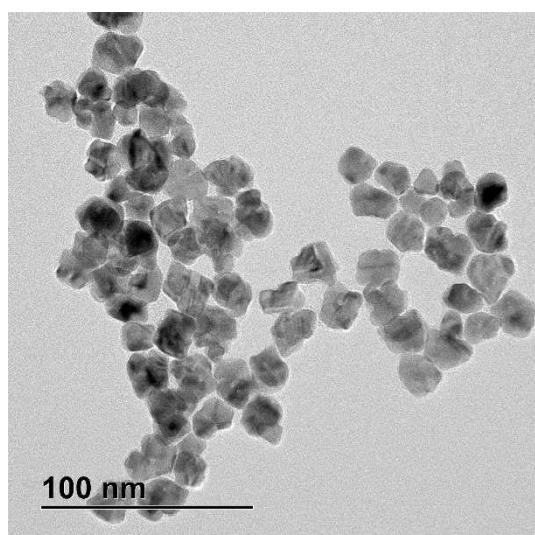
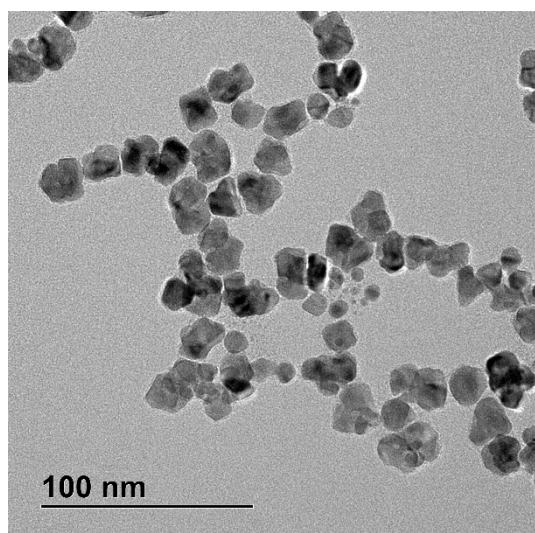
La microscopie électronique en transmission (TEM) classique et à haute résolution (HRTEM) a été utilisée pour évaluer la forme, la taille et la dispersité des nanoparticules de palladium

obtenues par irradiation avec les deux POMs pour des valeurs de  $\gamma = 0.25, 0.5$  et  $1$ . Ces clichés ont été pris sur les échantillons lavés à l'eau et concentrés par centrifugation. Ces mesures ont été en partie effectuées dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Chimie Physique et le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement par le Dr. Neus Vilà, Maître de conférences de l'Université de Lorraine.

La première remarque est que les particules ont tendance à former des agrégats plus ou moins important (probablement dus au séchage sur la grille) sans différence notable entre les différentes synthèses (figure 20, figure 21). Dans la majorité des cas, on semble avoir à faire à des parallélépipèdes plus ou moins régulier, avec une assez bonne dispersité en taille, entre 14 et 20 nm de diagonale pour la majorité des particules. Au vu des premiers résultats, il apparaît que ni la nature du POM (molybdique ou vanadique) ni la valeur du paramètre  $\gamma$  ne vont avoir d'influence sur ces nanoparticules (tableau 5, figure 22). La littérature a montré, dans le cas de NPs d'argent, que la taille des nanoparticules augmente avec le paramètre  $\gamma$ .<sup>12</sup> Le fait que, dans notre cas, la taille des nanoparticules est similaire pour l'ensemble des échantillons peut s'expliquer par le fait que les clichés ont été pris sur des échantillons lavés et concentrés selon le même protocole cité plus haut. Les histogrammes de distribution en taille (avec régression gaussienne) pour chaque synthèse ont été obtenus par analyse des particules sur les clichés TEM (entre 100 et 150 particules).



**Figure 20 : Images TEM et distributions en taille correspondantes pour les NPs de palladium obtenues par irradiation d'un mélange  $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{2+}$  pour différents  $\gamma$ .**



**Figure 21 : Images TEM et distributions en taille correspondantes pour les NPs de palladium obtenues par irradiation d'un mélange  $P_2W_{15}V_3/Pd^{2+}$  pour différents  $\gamma$ .**

**Tableau 5 : Ecart-types ( $\sigma$ ), moyennes ( $\bar{x}$ ) et coefficients de variation relatif (RSD) pour les différentes synthèses de NPs obtenus via les régressions gaussiennes.**

POM	$\gamma$	$\sigma$ / nm	$\bar{x}$ / nm	RSD* / %
<b>P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub></b>	1	2.70134	15.99154	16.9
	0.5	2.07772	16.94957	12.3
	0.25	2.32727	17.61687	13.2
<b>P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub></b>	1	2.17887	17.95343	12.1
	0.5	2.28912	18.28908	12.5
	0.25	1.99810	17.72676	11.3

\* RSD : *relative standard deviation*,  $\text{RSD} = \sigma / \bar{x}$

**Figure 22 : Variation de la taille moyenne des NPs, avec dispersions données à 1  $\sigma$  (représentant l'étalement de la population), en fonction du paramètre  $\gamma$  pour les synthèses par irradiation avec chaque POM.**

La HRTEM a permis de mettre en évidence la présence de particules facettées et également de voir l'empilement des atomes de palladium et les plans de croissances de ces NPs (figure 23). Grâce à ces clichés à haute résolution, il est possible de mesurer les distances inter-réticulaires entre les différents plans. Les mesures nous donnent des distances de 0.19 et 0.22 nm, la maille du palladium étant une structure cubique faces centrées, ces distances correspondent donc aux plans (200) et (111), respectivement.<sup>21,22</sup> Enfin, par transformée de Fourier rapide (FFT : *Fast Fourier Transform*) de cette image haute résolution, il est également possible d'obtenir les taches de diffraction correspondantes. A partir de ces taches de diffraction, il est possible de retrouver les plans de croissance des nanoparticules.

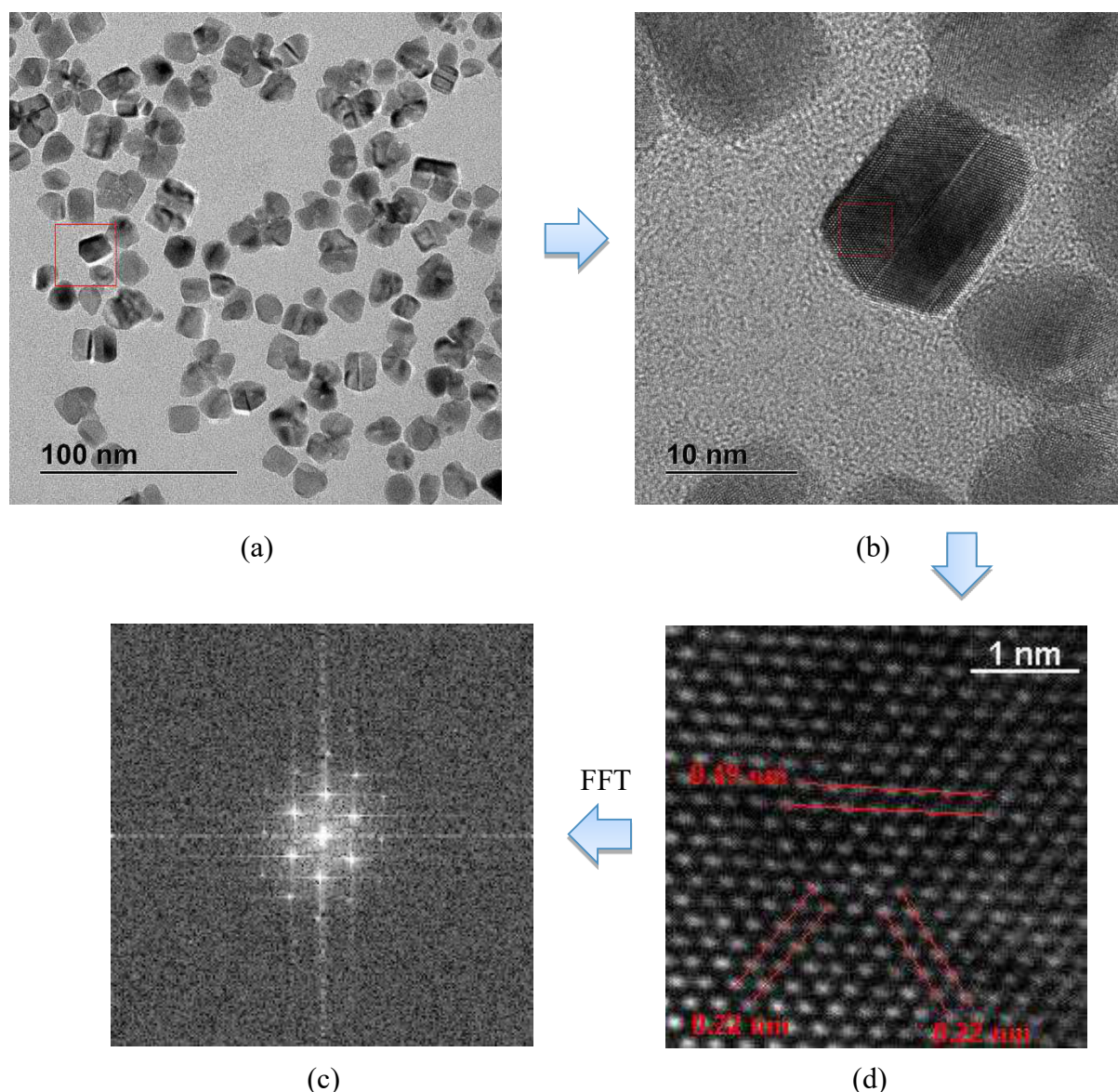


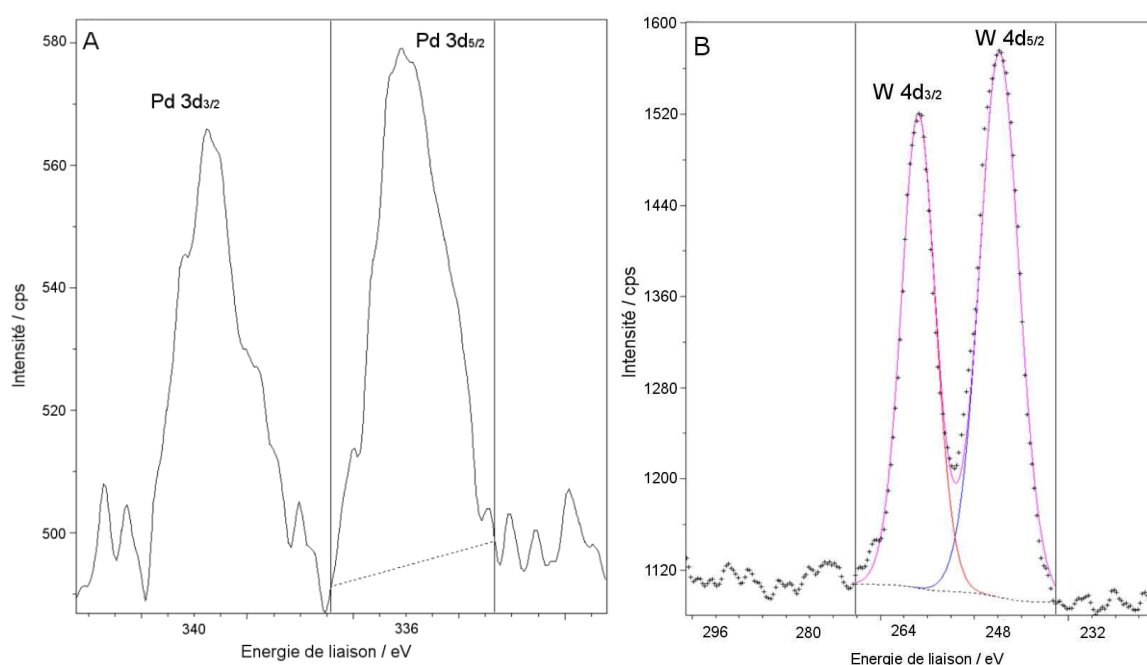
Figure 23 : Imagerie (a) TEM, (b) et (d) HRTEM et (c) taches de diffraction des NPs de Pd<sup>0</sup> obtenues par irradiation d'un mélange P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub>/Pd<sup>2+</sup>,  $\gamma = 0.25$ .

### III.3.2. Spectroscopie photoélectronique X

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. La nature des liaisons chimiques, les pourcentages atomiques et les états d'oxydation des atomes sont obtenus par traitement des données. Ces analyses ont été effectuées sur les échantillons lavés et concentrés par centrifugation. Les mesures ont été effectuées sur les échantillons obtenus par plusieurs dépôts successifs de quelques de microlitres sur des plaques de verre recouvert d'ITO (*indium tin oxide*) conducteur. Ces mesures ont été effectuées par Neus Vilà, par collaboration entre le

Laboratoire Chimie Physique de l'Université Paris-Sud et le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement de l'Université de Lorraine.

Les résultats sur les synthèses de nanoparticules de palladium montrent que pour le signal du palladium un épaulement est observé à des énergies de liaisons plus élevées que celle de  $\text{Pd}^0$  suggérant donc la présence de  $\text{Pd}^{2+}$  en faible quantité (figure 24A). Toutefois, la quantification de ces traces de  $\text{Pd}^{2+}$  est très difficile due au chevauchement des deux signaux. Les signaux relatifs au phosphore, molybdène et tungstène (figure 24B) sont également observés. Toutefois, les proportions relatives de ces éléments ne correspondent plus à celles au sein de la structure du POM (tableau 6). Cette observation sera discutée plus longuement dans la partie suivante sur la diffraction des rayons X.



**Figure 24 : Spectres XPS des NPs de  $\text{Pd}^0$  obtenues par irradiation d'un mélange  $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3/\text{Pd}^{2+}$ ,  $\gamma = 0.5$  ; (A) pour le palladium et (B) pour le tungstène.**

Les résultats sont clairement différents suivant le POM utilisé pour la formation de ces nanoparticules. Pour l'espèce molybdique, lorsque le paramètre  $\gamma$  diminue (i.e. la concentration initiale en  $\text{Pd}^{2+}$  diminue), la concentration relative en palladium augmente alors que dans le cas de l'espèce vanadique, on obtient l'inverse (tableau 6). Nous avons déjà vu lors de l'étude par spectroscopie UV – visible de la stabilité des dispersions, que les deux POMs ne présentaient pas le même comportement. Cela tend à montrer que le pouvoir surfactant de chaque POM est unique. Le fait que la concentration atomique relative augmente quand  $\gamma$  diminue pour l'espèce



molybdique signifie que moins il y a de palladium moins il y a besoin de POM pour stabiliser les particules, chose contraire dans le cas de l'espèce vanadique. On pourrait donc conclure que l'espèce molybdique est un meilleur surfactant comparée à l'espèce vanadique.

**Tableau 6 : Concentrations atomiques relatives obtenues par XPS pour les synthèses de nanoparticules par irradiation d'un mélange POM/Pd<sup>2+</sup> pour chaque POM à différents  $\gamma$ .**

POM	Elément	Concentration atomique relative / %		
		$\gamma = 1$	$\gamma = 0.5$	$\gamma = 0.25$
<b>P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub></b>	P (2p)	15.324	15.102	15.177
	W (4d)	56.054	55.099	54.674
	Mo (3d)	9.815	10.251	10.498
	Pd (3d)	18.806	19.541	19.651
<b>P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub></b>	P (2p)	14.413	14.803	14.437
	W (4f)	51.096	51.134	50.695
	V (2p)	15.863	16.466	17.732
	Pd (3d)	18.213	17.597	17.136

### III.3.3. Diffraction des rayons X

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension de l'espace réciproque tridimensionnel. On perd donc des renseignements par rapport à la diffraction sur monocristal

Comme dans le cas des analyses XPS, ces analyses ont été effectuées sur les échantillons lavés et concentrés par centrifugation.

Les résultats sont tout à fait en accord avec les données cristallographiques du palladium : les pics de diffraction des plans (111), (200) et (220) sont observés à 40.2°, 46.7 et 68.3°, respectivement. Le matériau se trouve donc sous une forme cristallisée correspondant au palladium de structure cubique faces centrées. Aucune autre forme cristallisée n'est observée (comme la présence d'oxydes, par exemple). Il est également possible de lisser la courbe des données brutes afin de diminuer le bruit sur le diffractogramme (figure 25). L'absence de pics de diffraction caractéristique du POM s'explique par la présence de particules amorphes à base de POMs ou encore par l'hydrolyse des POMs menant à leur décomposition. Ces centres

métalliques sont probablement sous forme de fragments plus ou moins condensés. Des observations similaires avaient été effectuées par des travaux de S. Mandal et al.<sup>23</sup> Cette hypothèse explique également pourquoi les concentrations atomiques relatives des métaux déterminées par XPS ne correspondent plus aux rapports des éléments au sein de la structure du POM initial. Il conviendrait, pour confirmer cette hypothèse, de réaliser les mêmes caractérisations sur des nanoparticules non lavées.

**Figure 25 : Diffractogramme des NPs de Pd<sup>0</sup> obtenues par irradiation d'un mélange P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub>/Pd<sup>2+</sup>,  $\gamma = 1$ .**

## Conclusion

Ce troisième chapitre est centré sur la formation et la caractérisation de nanoparticules de palladium obtenues par irradiation dans le domaine du visible d'un mélange contenant le précurseur métallique, un POM et le donneur sacrificiel d'électrons. Il est certain que le POM assure le rôle de médiateur d'électrons entre le donneur sacrificiel et le cation métallique à réduire, en revanche, son rôle de surfactant pour la stabilisation des nanoparticules formées est moins net. Parmi les POMs étudiés, les deux POMs tri-substitués de type Dawson  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub> et  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub> ont été sélectionnés. Dans un premier temps, nous avons étudié leurs réponses en spectroscopie UV – visible en fonction de leur état de réduction par spectroélectrochimie pour déterminer leur comportement au cours des expériences de formation des NPs sous irradiation. Il est apparu que l'irradiation dans le domaine du visible ( $\lambda \geq 400$  nm) est efficace pour réduire les POMs à un électron en présence d'isopropanol. Toutefois, il faut que ces POMs soient capables d'absorber la lumière émise. En revanche, l'irradiation (dans les conditions choisies) ne permet pas de réduire les POMs à plus d'un électron. La concentration en

isopropanol, la puissance de sortie de la lampe ou encore la température, entre autres, sont des paramètres qui vont jouer sur la cinétique de réduction des POMs et par conséquent sur la vitesse de formation des nanoparticules de palladium. C'est pour cela qu'il a été décidé de fixer l'ensemble des paramètres de synthèses des nanoparticules, en faisant varier le seul paramètre  $\gamma$ , relatif à la concentration en précurseur de palladium.

$$\gamma = \frac{[Pd^{2+}]}{[POM]}$$

L'irradiation s'avère être une méthode très efficace pour la réduction des ions  $Pd^{2+}$ . Le suivi par spectroscopie UV – visible des synthèses par irradiation a permis de mettre en évidence la formation de nanoparticules de palladium. La bande de résonance plasmon, typique des nanoparticules de palladium, apparaît très rapidement. Ces nanoparticules ainsi obtenues sont stables sur une durée minimum d'un mois dans presque tous les cas. Seules les nanoparticules obtenues via la réduction de  $\alpha-P_2W_{15}V_3$  dans des conditions de  $\gamma$  élevé, se sont agrégées pour finalement sédimenter. Ces nanoparticules ont ensuite été analysées par TEM et XPS et aucune différence nette n'est observée selon leurs conditions de formation. Cependant, il faut prendre en compte que ces analyses ont été effectuées sur des nanoparticules lavées à l'eau et concentrées par centrifugation. Cette étape de lavage pourrait être à l'origine du caractère peu contrasté des résultats en causant l'hydrolyse de la structure du POM. Cette étape de lavage est pourtant nécessaire pour s'affranchir de toute présence de POM ou de  $Pd^{2+}$  libres résiduels.

L'inconvénient majeur de cette méthode de synthèse est la quantité de nanoparticules produites en fin de synthèse. En effet, l'irradiation, dans le cas présent, se fait sur environ 3 mL de solution à des concentrations autour de  $10^{-4}$  M. Dans l'optique de préparer des quantités plus importantes, il nous faudra revenir à l'électro-réduction afin d'obtenir le POM réduit sous forme solide. Les nanoparticules sont ensuite obtenues par mélange en solution de ce POM réduit et du précurseur métallique. Le protocole est ensuite identique à celui de la méthode par irradiation, à savoir, lavage et concentration par centrifugation. La spectroscopie UV – visible a permis de montrer qu'on obtenait des résultats similaires selon cette méthode de synthèse.

La synthèse des nanoparticules de palladium par irradiation s'avère donc être une méthode relativement simple, efficace et reproductible pour obtenir des nanoparticules de palladium. Ces nanoparticules seront caractérisées par électrochimie dans le chapitre suivant et utilisées dans le cadre d'applications en électro-catalyse pour la réduction des ions nitrate et du dioxygène.

## Références Bibliographiques

---

- (1) Keita, B.; Liu, T.; Nadjò, L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 19–33.
- (2) Zhang, G.; Keita, B.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Sécheresse, F.; Miserque, F.; Nadjò, L. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5821–5823.
- (3) Hegde, S.; Joshi, S.; Mukherjee, T.; Kapoor, S. *Mater. Sci. Eng. C.* **2013**, *33*, 2332–2337.
- (4) Keita, B.; Brudna Holzle, L. R.; Ngo Biboum, R.; Nadjò, L.; Mbomekalle, I. M.; Franger, S.; Berthet, P.; Brisset, F.; Miserque, F.; Ekedì, G. a. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1201–1204.
- (5) Zhang, J.; Ting, B. P.; Koh, Y. T.; Ying, J. Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4688–4693.
- (6) Zhang, J.; Keita, B.; Nadjò, L.; Mbomekalle, I. M.; Liu, T. *Langmuir* **2008**, *24*, 5277–5283.
- (7) D’Souza, L.; Noeske, M.; Richards, R. M.; Kortz, U. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *394*, 157–165.
- (8) Weinstock, I. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 113–170.
- (9) Barna, A. V.; Lampeka, Y. D. *Theor. Exp. Chem.* **2011**, *47*, 14–20.
- (10) Mandal, S.; Selvakannan, P. R.; Pasricha, R.; Sastry, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8440–8441.
- (11) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1911–1914.
- (12) Troupis, A.; Triantis, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5579–5586.
- (13) Papaconstantinou, E. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 1–31.
- (14) Hiskia, A.; Mylonas, A.; Papaconstantinou, E. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 62–69.
- (15) Troupis, a.; Hiskia, a.; Papaconstantinou, E. *Appl. Catal. B* **2004**, *52*, 41–48.
- (16) Dufresne, J.-L. *La Météorologie* **2008**, *8*, 36–43.
- (17) Yamase, T.; Sasaki, R.; Ikawa, T. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1981**, 628–634.
- (18) Yamase, T. *Polyhedron* **1986**, *5*, 79–86.
- (19) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Nadjò, L.; Haut, C. *Electrochem. commun.* **2004**, *6*, 978–983.
- (20) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 361–363.
- (21) *JCPDS 46-1043*.
- (22) José-Yacamán, M.; Marín-Almazo, M.; Ascencio, J. . *J. Mol. Catal. A* **2001**, *173*, 61–74.
- (23) Mandal, S.; Rautaray, D.; Sastry, M. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 3002–3005.

## Liste des figures et des tableaux

Figure 1 : Etude par spectroélectrochimie de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> : (A) voltammogramme cyclique présentant les processus redox des trois centres molybdiques ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> ; (B) spectres UV – visible pris lors des différentes étapes de réduction (concentration en POM 10 <sup>-4</sup> M) pH 3.0 = 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	99
Figure 2 : Etude par spectroélectrochimie de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> : (A) voltammogramme cyclique présentant les processus redox des trois centres vanadiques ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> ; (B) spectres UV – visible pris lors des différentes étapes de réduction (concentration en POM 10 <sup>-4</sup> M) pH 5.0 = 0.4 M NaAcO + CH <sub>3</sub> COOH.....	99
Figure 3 : Spectres UV – visible obtenus pendant la réduction de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> par (A) irradiation et par (B) CPC.....	101
Figure 4 : Spectres UV – visible obtenus pendant la réduction de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> par (A) irradiation et par (B) CPC.....	101
Figure 5 : Spectres UV – visible obtenus pendant la réduction de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> par irradiation à puissance différente : (A) 1.65 W.cm <sup>-2</sup> et (B) 0.28 W.cm <sup>-2</sup> . (C) Comparaison de l'absorbance à 720 nm en fonction du temps d'irradiation pour les deux puissances. ....	102
Figure 6 : Variation de la concentration de P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> <sup>7-</sup> en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations d'isopropanol (les traits pleins correspondent aux régressions exponentielles). ....	104
Figure 7 : Variation de 1/B (issu de la régression exponentielle) en fonction de 1/[isopropanol] pour les deux POMs étudiés. ....	105
Figure 8 : Schéma de synthèse de nanoparticules métalliques par irradiation. ....	106
Figure 9 : Schéma du cycle de photoréduction du POM pour la synthèse de nanoparticules métalliques par irradiation. ....	107
Figure 10 : Spectres UV-visible obtenus pendant l'irradiation d'un mélange P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> /Pd <sup>II</sup> , $\gamma = 2$ en milieu Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M pH 3.0 (A) jusqu' 30 minutes et (B) 120 minutes d'irradiation. (C) Variation de l'absorbance à 720 nm en fonction du temps d'irradiation. ....	108
Figure 11 : Variation de la longueur d'onde à une absorbance de 0.2 en fonction du temps d'irradiation pour un mélange P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> /Pd <sup>II</sup> ( $\gamma = 2$ ) en milieu sulfate de sodium et pour P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> seul. ....	109
Figure 12 : Variation de la longueur d'onde à une absorbance de 0.2 en fonction du temps d'irradiation pour P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> seul. ....	110

Figure 13 : Irradiation d'un mélange $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{II}$ ( $\gamma = 1$ ) : (A) spectres UV – visible obtenus en fonction du temps d'irradiation ; (B) Variation de l'absorbance à 720 nm en fonction du temps d'irradiation. ....	111
Figure 14. : Variation de la longueur d'onde à une absorbance de 0.5 en fonction du temps d'irradiation pour un mélange $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{II}$ ( $\gamma = 1$ ) dans l'eau et pour $P_2W_{15}Mo_3$ seul.. .	112
Figure 15 : (A) Spectres UV – visible présentant l'évolution du mélange $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{II}$ ( $\gamma = 1$ ) sur plusieurs jours ; (B) Variation de l'absorbance à 720 nm en fonction du temps après la fin de l'irradiation. ....	113
Figure 16 : Spectres UV – visible avant et après centrifugation d'une synthèse de nanoparticules de Pd par irradiation avec $P_2W_{15}Mo_3$ . ....	113
Figure 17 : Irradiation d'un mélange $P_2W_{15}V_3/Pd^{II}$ ( $\gamma = 1$ ) : (A) spectres UV – visible obtenus en fonction du temps d'irradiation ; (B) Variation de l'absorbance à 740 nm en fonction du temps d'irradiation .....	114
Figure 18 : Spectres UV – visible présentant l'évolution de mélanges POM/ $Pd^{II}$ ( $\gamma = 4$ ) sur plusieurs jours : (A) avec $P_2W_{15}Mo_3$ et (B) avec $P_2W_{15}V_3$ . ....	115
Figure 19 : Spectres UV – visible avant et après centrifugation d'une synthèse de nanoparticules de Pd par irradiation avec $P_2W_{15}V_3$ . ....	115
Figure 20 : Images TEM et distributions en taille correspondantes pour les NPs de palladium obtenues par irradiation d'un mélange $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{2+}$ pour différentes $\gamma$ . ....	117
Figure 21 : Images TEM et distributions en taille correspondantes pour les NPs de palladium obtenues par irradiation d'un mélange $P_2W_{15}V_3/Pd^{2+}$ pour différentes $\gamma$ . ....	118
Figure 22 : Variation de la taille moyenne des NPs, avec dispersions données à $1 \sigma$ (représentant l'étalement de la population), en fonction du paramètre $\gamma$ pour les synthèses par irradiation avec chaque POM. ....	119
Figure 23 : Imagerie (a) TEM, (b) et (d) HRTEM et (c) taches de diffraction des NPs de $Pd^0$ obtenues par irradiation d'un mélange $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{2+}$ , $\gamma = 0.25$ . ....	120
Figure 24 : Spectres XPS des NPs de $Pd^0$ obtenues par irradiation d'un mélange $P_2W_{15}V_3/Pd^{2+}$ , $\gamma = 0.5$ ; (A) pour le palladium et (B) pour le tungstène. ....	121
Figure 25 : Diffractogramme des NPs de $Pd^0$ obtenues par irradiation d'un mélange $P_2W_{15}Mo_3/Pd^{2+}$ , $\gamma = 1$ . ....	123

Tableau 1 : Coefficient d’extinction molaire des deux POMs étudiés réduits à un électron au pic d’absorbance. ....	103
Tableau 2 : Résultats des régressions exponentielles pour l’espèce molybdique.....	104
Tableau 3 : Résultats des régressions exponentielles pour l’espèce vanadique .....	105
Tableau 4 : Valeurs de $k_0$ et du rapport $k_{-1}/k_Q$ à partir des régressions linéaires ci-dessus...	106
Tableau 5 : Ecart – types ( $\sigma$ ), moyennes ( $\bar{x}$ ) et coefficients de variation relatif (RSD) pour les différentes synthèses de NPs obtenus via les régressions gaussiennes. ....	119
Tableau 6 : Concentrations atomiques relatives obtenues par XPS pour les synthèses de nanoparticules par irradiation d’un mélange POM/Pd <sup>2+</sup> pour chaque POM à différents $\gamma$ ...	122

CHAPITRE IV

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET  
PROPRIETES ELECTRO-CATALYTIQUES DES  
NANOPARTICULES DE PALLADIUM ET DES  
MATERIAUX HYBRIDES POMs/NPs





## Chapitre IV – Caractérisation électrochimique et propriétés électro-catalytiques des nanoparticules de palladium et des matériaux hybrides POMs/NPs

### Introduction

Nous avons adapté une méthode simple et facilement reproductible pour la synthèse de nanoparticules métalliques de forme et de taille homogènes. Avec les ions  $\text{Pd}^{2+}$ , nous avons obtenus des NPs de  $\text{Pd}^0$  de taille inférieure ou égale à 20 nm avec une bonne dispersion de tailles. Les différentes analyses ont montré que des traces de précurseur de palladium(II) sont présentes mais en très faible quantité, montrant que cette voie de synthèse est efficace pour obtenir et stabiliser le palladium métallique à l'échelle nanométrique.

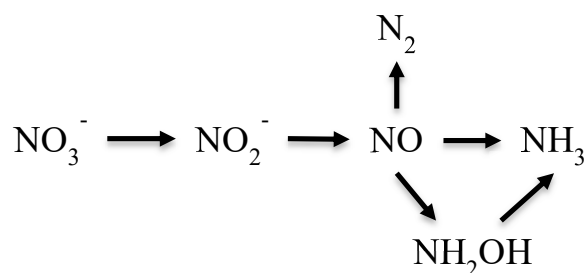
Le comportement électrochimique du palladium métallique déposé sur une électrode de travail est relativement bien connu.<sup>1,2</sup> Le but de notre travail est de montrer l'intérêt de travailler avec les POMs, qui jouent le rôle d'agents réducteurs et d'agents stabilisateurs des NPs, et mettre en évidence, si tel est le cas, l'effet bénéfique du point de vue des propriétés électro-catalytiques que va entraîner la synergie entre les molécules de POM et la NP de  $\text{Pd}^0$ . En effet, le palladium, seul ou plus souvent sous forme de matériaux composites, est déjà connu pour son pouvoir catalytique pour la production d'hydrogène ou la réduction des  $\text{NO}_x$ , entre autres.<sup>3-10</sup> Et les POMs, suivant leur composition, sont également connus pour catalyser ces mêmes réactions.<sup>11-</sup>

16

Ce chapitre va donc s'articuler, dans un premier temps, autour de l'étude électrochimique des POMs, des nanoparticules de palladium et des matériaux hybrides POMs/NPs déposés sur une électrode de carbone vitreux. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'exploration de l'activité électro-catalytique de ces différents matériaux vis-à-vis de la réduction des ions nitrate d'une part et du dioxygène d'autre part. La réduction des ions nitrate est un champ de recherche très actif parce qu'ils peuvent être considérés comme polluants. En effet, l'Organisation Mondiale de la Santé a fixé une concentration maximale admissible (CMA) de l'eau potable en ions nitrate à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , d'où l'importance de leur élimination. Les mécanismes de réduction des ions nitrate peuvent devenir très complexes de par la multitude de composés contenant l'azote à des états d'oxydation plus faibles qu'ils peuvent générer.

Toutefois, il est possible d'établir et de contrôler des voies de réduction et les espèces produites vont dépendre du milieu ainsi que de la nature du matériau utilisé pour leur réduction (figure 1).<sup>17-19</sup>

Industriellement, la réduction des ions nitrate en hydroxylamine est utilisée pour la formation de la caprolactame, monomère du nylon.<sup>20</sup>



**Figure 1 : Schéma présentant les possibles espèces produites lors de la réduction des ions nitrate.**

La réduction du dioxygène, quant à elle, suscite également beaucoup d'intérêts notamment pour les piles à combustibles. Et il a été mis en avant que certains POMs, notamment contenant des centres  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ou  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sont capables de réduire le dioxygène à des potentiels relativement bas.<sup>21-25</sup> La réduction totale du dioxygène conduit à la formation de  $\text{H}_2\text{O}$ . Toutefois, il est important de prendre en compte que la réduction du dioxygène peut également mener à la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sous-produit de réaction qu'il faut éviter puisqu'il peut attaquer des composants des piles à combustible.

## IV.1. Caractérisation électrochimique à l'état solide

### IV.1.1. Modifications d'électrodes par les POMs

La modification d'électrodes consiste à venir « coller » à la surface de l'électrode de travail, le matériau conducteur ou semi-conducteur souhaité, créant ainsi ce qu'on appelle une « électrode solide » ou « électrode modifiée ». La modification d'électrodes à base de POMs a suscité beaucoup d'intérêt notamment dans le domaine de la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène (*HER*).<sup>26-28</sup> Dans ce cas, le POM est électro-déposé à la surface de l'électrode, en travaillant d'une manière générale en milieu acide et avec

un potentiel imposé très bas. Toutefois cette méthode de modification, bien que très efficace, soulève la question sur la nature des espèces déposées. En effet, aucune étude n'a pu démontrer que le matériau déposé à la surface de l'électrode de travail gardait l'intégrité et la composition d'un POM. Il apparaît plus plausible que ce dépôt soit plutôt constitué de fragments métallates plus ou moins condensés.

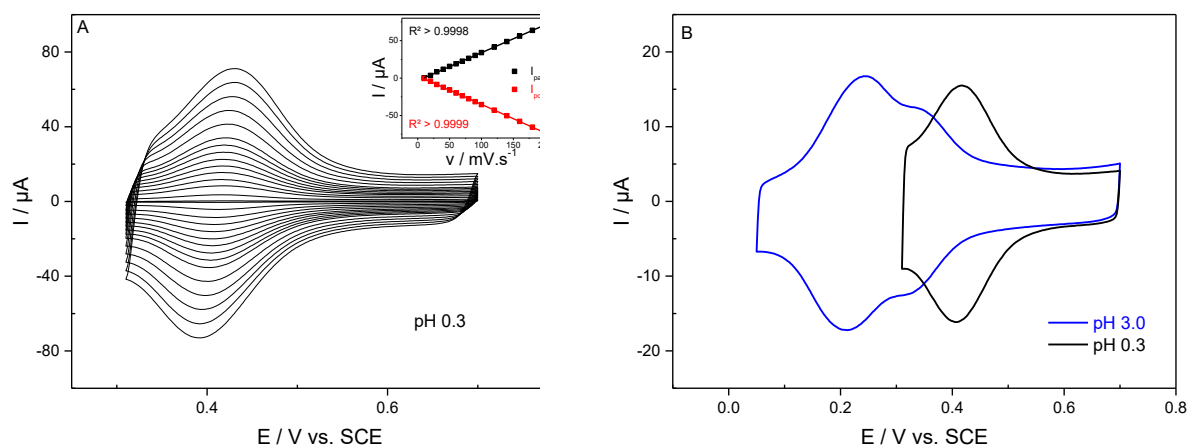
Dans l'optique de conserver la structure du POM, et par conséquent ses propriétés, nous avons donc écarté cette méthode et choisi de déposer le POM par adsorption directe à la surface de l'électrode. Dans notre cas, nous avons choisi de disperser le POM en solution dans de la poudre de noir de carbone (Vulcan XC72, 1:1 wt%, concentration de la solution de POM de  $10^{-3}$ M) et en déposer une goutte de quelques microlitres à la surface de l'électrode de travail ( $\varnothing = 3$  mm). Une fois sec, ce dépôt est recouvert d'une couche de Nafion®, copolymère fluoré très souvent utilisé comme membrane électrolyte dans les piles à combustibles, pour empêcher que ce dépôt ne se détache de l'électrode. La dispersion dans la poudre de carbone va permettre d'améliorer l'adsorption du POM à la surface de l'électrode. Des tests sans poudre de carbone ont été effectués, le POM directement déposé à la surface de l'électrode de carbone vitreux par « drop coating » était relargué en solution malgré la couche de Nafion®. Ces études électrochimiques à l'état solide ont été effectuées avec les mêmes POMs utilisés pour la synthèse des NPs de palladium dans le chapitre précédent.

Une étude de la variation du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage montre bien la dépendance linéaire entre l'intensité de ce courant et la vitesse de balayage, traduisant que les échanges électroniques ne sont pas régis par les phénomènes de diffusion et que nous avons bien à faire à une électrode solide (figure 2A, figure 4A). Les voltammogrammes obtenus sont similaires à ceux correspondant aux espèces en solution. Cependant, si le nombre de vagues est conservé, leur forme est caractéristique des espèces déposées à la surface des électrodes, avec des vagues de réduction et d'oxydation devenant symétriques. Une légère différence est observée sur les centres  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  pour  $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  à pH 3.0 avec une séparation des deux premières vagues plus prononcée en solution (voir II.2.2.c). Dans le cas de l'électrode solide, un simple épaulement est observé, traduisant que les échanges électroniques ne se font pas à la même vitesse (figure 2B). On peut également considérer une variation locale du pH au niveau de la surface de l'électrode. Les potentiels de vague sont relativement proches des valeurs obtenus pour les espèces en solution. De plus, la dépendance des potentiels de vague en fonction du pH est aussi la même, ne laissant aucun doute sur la nature des composés déposés à l'électrode.

Pour l'espèce vanadique, le comportement en solution ou à l'état solide est le même pour les vagues des centres  $V^V$ . On observe une seule vague à pH 0.3 et un épaulement se forme et devient de plus en plus net au fur et à mesure que le pH augmente (figure 4B). Les comparaisons entre les CVs pour l'espèce en solution et l'espèce « collée » à l'électrode montrent que leurs comportements sont très proches, les potentiels de réduction des différents centres molybdiques ou vanadiques sont quasiment les mêmes (figure 3B, figure 5B). La différence s'observe dans les valeurs de potentiels de pics anodiques. En effet, pour les électrodes modifiées, le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique correspondant ont presque la même valeur, phénomène caractéristique des électrodes dites solides. Pour les espèces en solution, un décalage vers des potentiels plus positifs est observé, décalage qui va dépendre du nombre d'électrons mis en jeu, caractéristique des processus redox régis par les phénomènes de diffusion. Les CVs complets des électrodes modifiées sont montrés en annexe (cf. annexe II.4.).

**Figure 2 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée avec  $P_2W_{15}Mo_3/C$  : (A) étude en fonction de la vitesse de balayage pour les vagues du molybdène à pH 0.3, inset : Variation de l'intensité du premier pic cathodique et du pic anodique correspondant en fonction de la vitesse de balayage ; (B) évolution du CV à pH 0.3 et pH 3.0 à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  ;  
pH 0.3 :  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ; pH 3.0 :  $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .**

**Figure 3 : (A) Voltammogrammes cycliques de  $P_2W_{15}Mo_3$  en solution : étude en fonction de la vitesse de balayage pour les vagues du molybdène à pH 0.3, inset : Variation de l'intensité du premier pic cathodique et du pic anodique correspondant en fonction de la vitesse de balayage ; (B) comparaison entre le POM en solution et l'électrode modifiée à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  ; pH 0.3 :  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .**



**Figure 4 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée avec  $P_2W_{15}V_3/C$  : (A) étude en fonction de la vitesse de balayage pour la vague du vanadium à pH 0.3, inset : Variation de l'intensité du pic cathodique et du pic anodique correspondant en fonction de la vitesse de balayage ; (B) évolution du CV à pH 0.3 et pH 3.0 à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  ; pH 0.3 :  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ; pH 3.0 :  $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .**

**Figure 5 : (A) Voltammogrammes cycliques de  $P_2W_{15}V_3$  en solution : étude en fonction de la vitesse de balayage pour les vagues du molybdène à pH 0.3, inset : Variation de l'intensité du premier pic cathodique et du pic anodique correspondant en fonction de la vitesse de balayage ; (B) comparaison entre le POM en solution et l'électrode modifiée à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  ; pH 0.3 :  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .**

#### **IV.1.2. Modifications d'électrodes par les nanoparticules de palladium**

##### *IV.1.2.a. Caractérisation*

La modification d'électrode par les NPs de palladium a été faite de la manière suivante :  $3 \mu\text{L}$  d'une solution de NPs (lavées et concentrées par centrifugation) est déposée sur la surface de l'électrode de travail de carbone vitreux. Les études électrochimiques viennent compléter les résultats du chapitre précédent puisque les voltammogrammes obtenus pour nos nanoparticules de palladium sont tout à fait en accord avec la littérature (figure 6).<sup>1,2</sup> Le balayage en réduction, vers des potentiels plus faibles, fait apparaître les vagues typiques du phénomène d'adsorption/désorption de l'hydrogène suivi de l'HER (*hydrogen evolution reaction*) : les protons sont adsorbés et réduits à la surface de l'électrode et lorsque l'on va vers des potentiels encore plus bas, ils sont dégagés sous forme de  $\text{H}_2$ . Le balayage en oxydation montre la formation d'oxydes de palladium qui vont s'adsorber à la surface de l'électrode. Le pic cathodique fin, intense et symétrique est caractéristique de la réduction et la désorption des oxydes de palladium collées à la surface de l'électrode. On finit par retrouver  $\text{Pd}^0$  à la surface de l'électrode lorsque le cycle est effectué entièrement. L'évolution des CVs en fonction de la vitesse de balayage montre que le système est caractéristique d'une électrode « solide » et les processus redox ne sont donc pas régis par la diffusion puisque l'intensité des pics est

linéairement proportionnelle à la vitesse de balayage (figure 7), que ce soit pour le pic de l'hydrogène ou celui de désorption des oxydes de palladium.

**Figure 6 : Voltammogrammes cycliques des nanoparticules de palladium à pH 0.3 : (A) CV montrant l'adsorption/désorption de l'hydrogène et l'HER ; (B) CV montrant l'adsorption/désorption des oxydes de palladium ; (C) CV complet ; pH 0.3 : 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 20 mV.s<sup>-1</sup>.**

**Figure 7 : Evolution des CVs des nanoparticules de palladium à pH 0.3 en fonction de la vitesse de balayage pour (A) le domaine de l'adsorption/désorption de l'hydrogène et (B) le domaine de l'adsorption/désorption des oxydes de palladium et de l'hydrogène ; Inset : variation des intensités de pic cathodique, I<sub>pc</sub>, en fonction de la vitesse de balayage dans chaque cas ; pH 0.3 : 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

#### *IV.1.2.b. Etude en fonction du pH*

L'étude en fonction du pH montre que tous les processus redox observés sont dépendants du pH de l'électrolyte. En effet, l'ensemble du voltammogramme est déplacé vers la droite, valeurs de potentiels plus positives, quand le pH diminue. On en conclut que l'augmentation

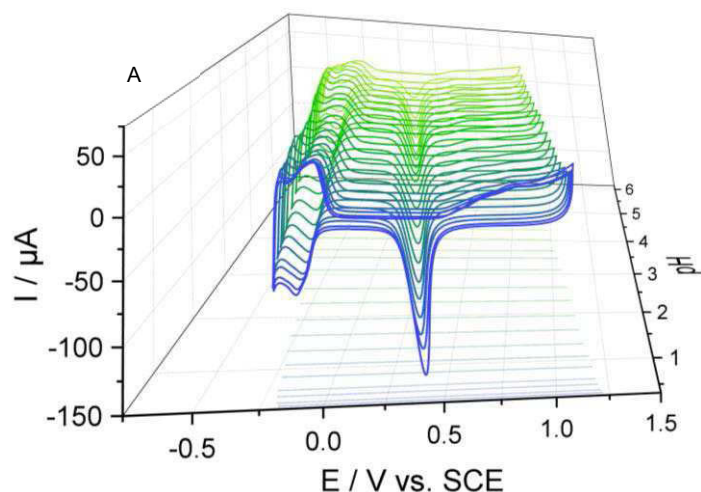


de la concentration en protons facilite, l'HER et la réduction des oxydes de palladium et rend plus difficile la formation de ces derniers (Figure 8). Toutefois, vu la complexité de ces processus, il est difficile d'établir des règles générales d'échanges électroniques pour le palladium déposée à l'électrode. Mais on peut considérer l'exemple de la réaction de réduction de l'oxyde de palladium (IV) hydraté qui montre bien l'influence que peut avoir la concentration des protons sur la réduction de  $\text{Pd}^{\text{IV}}$  et en  $\text{Pd}^0$  et donc sur la désorption de ces oxydes de palladium:<sup>29</sup>



De plus, cette dépendance en fonction du pH est linéaire sur l'ensemble de la gamme de pH étudié ( $0 < \text{pH} < 6$ ) avec une variation de potentiel de pic de 59 mV par unité de pH, synonyme de l'échange d'électrons couplé à l'échange de protons dans un rapport 1:1 (figure 9).

**Figure 8 : Evolution des CVs des nanoparticules de palladium pour trois pH différents à 100 mV/s : (A) adsorption/désorption des oxydes de palladium et de l'hydrogène ; (B) adsorption/désorption de l'hydrogène ; pH 0.3 : 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; pH 3.0 : 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ; pH 5.0 : 0.4 M  $\text{NaAcO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ .**



**Figure 9 : (A) Evolution du CV des nanoparticules de palladium en fonction du pH pour l'adsorption/désorption des oxydes de palladium et de l'hydrogène ; (B) variation du potentiel de pic de désorption des oxydes de palladium en fonction du pH ; Mélange 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1M AcOH, pH augmenté par ajout de 1 M NaOH ; vitesse de balayage 100 mV.s<sup>-1</sup>.**

#### IV.1.2.c. Nanoparticules de palladiums dispersés dans la poudre noire de carbone

Les mêmes études ont été menées sur un dépôt de nanoparticules de palladium dispersées dans de la poudre noire de carbone (Vulcan XC72). Les différents processus redox observés sont les mêmes que ceux décrits plus haut avec les mêmes variations du potentiel en fonction du pH et du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage. Cependant, on observe une différence majeure au niveau des potentiels d'adsorption/désorption de l'hydrogène et de l'HER (figure 10A). Un gain de 90 mV (pH 0.3) est observé lorsque les nanoparticules sont dispersées dans le noir de carbone. Ceci tend à montrer que l'état de surface entre les deux électrodes est différent et que lorsque ces nanoparticules sont dispersés dans la poudre de carbone, l'électrode est plus active vis-à-vis de la réduction de l'hydrogène. En revanche, concernant les pics des oxydes de palladium (figure 10B), les potentiels sont quasiment identiques, synonyme que la nature des nanoparticules de palladium déposés est identique.

**Figure 10 : Voltammogrammes cycliques des nanoparticules de palladium dispersées ou non dans le noir de carbone pH 0.3.  
pH 0.3 : 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>**

#### **IV.1.3. Modifications d'électrodes par les matériaux hybrides POM/NPs**

Les matériaux hybrides ont été obtenus en mélangeant le sel de potassium de l'ion [P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup> et la poudre de carbone dans la dispersion de nanoparticules (POM:C – 1:1 wt%, concentration de la solution de POM de 10<sup>-3</sup>M). Une goutte de ce mélange est ensuite déposée à la surface de l'électrode de travail et recouvert par une couche de Nafion®, comme décrit précédemment.

Les vagues dues à la présence du POM se distinguent clairement sur les CVs lorsqu'on les compare avec les CVs obtenus avec les NPs seules. La vague réversible à 0.17 V vs. SCE (figure 11A) est logiquement attribuée au POM déposé en surface. Le potentiel de pic cathodique reste le même. Les vagues qui suivent sont un mélange entre les vagues du POM et les vagues dues à la réduction des protons à la surface des NPs de palladium. Dans le domaine des oxydes de palladium, aucun changement n'est observé. Comme observé dans le cas des nanoparticules seules, le fait de disperser le matériau dans le noir de carbone amène une amélioration de l'activité de l'électrode vis-à-vis de l'adsorption de l'hydrogène, on a un gain de 46 mV (pH 0.3) comparé au matériau non dispersé dans le carbone (figure 11B). En revanche, le fait d'ajouter le POM au matériau ne change pas les potentiels d'adsorption/désorption de l'hydrogène par rapport au matériau Pd NPs/C.

**Figure 11 : Comparaison des voltammogrammes cycliques entre les différentes électrodes modifiées.  
pH 0.3 : 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>.**

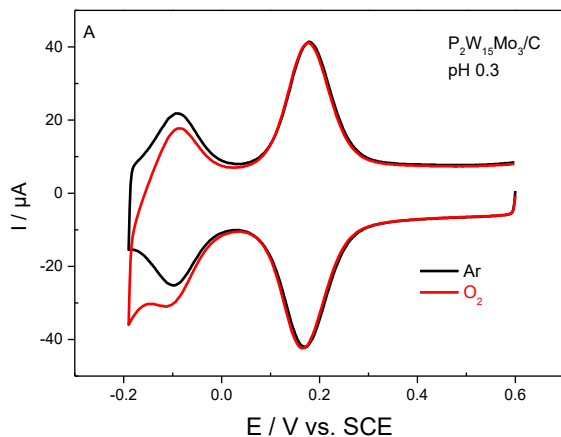
## **IV.2. Propriétés électro-catalytiques des matériaux**

Le palladium ne montre aucune activité électro-catalytique vis-à-vis de la réduction des ions nitrate qu'il soit dispersé ou non dans la poudre de carbone (figure 12), résultat en accord avec la littérature.<sup>25-27</sup>. Le matériau hybride P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub>/Pd NPs/C ne montre pas non plus d'activité vis-à-vis de la réduction des ions nitrate.

**Figure 12 : Voltammogrammes cycliques des nanoparticules de palladium en absence et en présence de 50 mM de NaNO<sub>3</sub> à pH 3.0.  
pH 3.0 : 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>**

En revanche, une amélioration est observée pour le matériau hybride vis-à-vis de la réduction du dioxygène par rapport au POM seul ou au palladium seul déposé à l'électrode. On met ainsi

en évidence une synergie entre les nanoparticules de palladium et le POM qui conduit à l'apparition d'une activité catalytique pour cette réaction, activité inexistante avec le POM seul ou Pd seul,  $\Delta E_{\text{ONSET}} \approx 0.5$  V.



**Figure 13 : Electro-réduction du dioxygène par voltammétrie cyclique à partir d'électrodes modifiées (A)  $P_2W_{15}Mo_3/C$  ; (B) matériau hybride  $P_2W_{15}Mo_3/Pd$  NPs/C et (C) Pd/C. Solution saturée en  $O_2$  par barbotage ; pH 0.3 : 0.5M  $H_2SO_4$  ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>.**

A la vue de ces résultats, il apparaît clair que les nanoparticules de palladium, seules ou associées au POM molybdo-tungstique  $P_2W_{15}Mo_3$ , ne sont pas de bons candidats pour la réduction des ions nitrate. Dans la littérature, les matériaux et les molécules POMs capables de réduire les ions nitrates sont pour la plupart à base de cuivre.<sup>13,26,28-31</sup> Nous avons donc, pour la suite de notre travail, envisagé de développer une nouvelle méthode de modification d'électrode par dépôt électrolytique, qui nous permet d'obtenir des matériaux hybrides à base de métal (cuivre et palladium) et/ou de POM.

### IV.3. Dépôt électrolytique de films de cuivre et de palladium sur GC

Dans le cas de la réduction des ions nitrate, l'utilisation de système bimétallique dans la littérature a montré une amélioration nette de l'activité électro-catalytique comparé à l'utilisation du cuivre seul.<sup>18,19,27,32-35</sup> Ces études ont également consisté à la comparaison de cette activité électro-catalytique pour différents métaux et ont permis d'établir un classement de ces métaux en fonction de leur capacité à réduire les ions nitrates.<sup>26</sup> Il a également été mis en évidence que le fait de déposer le palladium « par-dessus » le cuivre conduit à une amélioration de l'activité électro-catalytique vis-à-vis de la réduction des ions nitrate par rapport au cuivre seul.

La modification d'électrode par électrodéposition de cations métalliques en solution mène à la formation d'un film métallique (métal à l'état d'oxydation 0) à la surface de l'électrode relativement homogène dans sa morphologie, formée le plus souvent de motifs à tailles nanométriques.<sup>3,36,37</sup> Cette méthode s'avère très efficace pour créer des électrodes fortement actives pour catalyser les réactions électrochimiques souhaitées. Toutefois, de nombreux paramètres vont jouer un rôle important sur le film créé : le temps et le potentiel choisi pour l'électrodéposition, la nature du précurseur métallique, le pH de la solution,...

#### IV.3.1. Présentation du précurseur de cuivre

Nous avons décidé d'effectuer les dépôts électrolytiques de cuivre à partir d'un POM de type Dawson :  $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{61}]^{8-}$ .<sup>39</sup> Ce POM a été choisi, 1) afin d'assurer une continuité dans nos expériences, en effet il dérive formellement du composé  $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_6]^{6-}$  dans lequel un centre  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  a été remplacé par un centre  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . 2) Des travaux antérieurs de l'équipe Electrochimie et Photo-Electrochimie d'Orsay ont montré que la présence des centres molybdiques va jouer un rôle déterminant sur la nature et les propriétés électro-catalytiques du dépôt de cuivre obtenu par électrolyse.<sup>25</sup> Le CV de ce composé est présenté ci-après (figure 14). A pH 3.0, les différents processus redox sont attribués ainsi :

- (I) correspond à la réduction des centres  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,
- (II) correspond à la réduction du centre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  qui conduit à la formation d'un dépôt de  $\text{Cu}^0$  à la surface de l'électrode de travail. Ce dépôt est re-dissout lors de l'étape de ré-oxydation comme le montre le pic anodique caractéristique à 0.0 V vs. SCE,
- enfin (III) et (IV) sont attribués à la réduction de centres  $\text{W}^{\text{VI}}$ .

**Figure 14 : Voltammogrammes cycliques de  $P_2W_{15}Mo_2Cu$  à pH 3.0 ; pH 3.0 : 0.5 M  $Na_2SO_4 + H_2SO_4$  ; vitesse de balayage  $10\text{ mV.s}^{-1}$  ; concentration en POM  $2.10^{-4}\text{M}$**

Le composé  $[\alpha_2-P_2W_{15}Mo_2Cu(H_2O)O_{61}]^{8-}$ , comme la plupart des POMs contenant du cuivre, catalyse la réduction des ions nitrate et celle du dioxygène comme le montre la figure 15.<sup>24</sup> Le CV de ce composé va également être modifié en fonction du pH. On remarque que la réduction des ions nitrate, à pH 3.0, commence légèrement après la réduction du centre  $Cu^{II}$ , et on sait qu'en l'absence du centre  $Cu^{II}$ , comme par exemple avec le composé  $[\alpha_2-P_2W_{15}Mo_3O_{62}]^{6-}$ , la réduction électro-catalytique des ions nitrate n'a pas lieu. C'est donc bien grâce au dépôt de cuivre métallique formé à la surface de l'électrode que ce POM catalyse l'électro-réduction des ions nitrate. La réduction du dioxygène à pH 0.3, quant à elle, se fait dès la première vague de réduction, correspondant aux centres  $Mo^{VI}$ , on se rend compte qu'elle n'est pas due à la présence du cuivre, même si ce dernier améliore sans doute son rendement.

**Figure 15 : Voltammogrammes cycliques de  $P_2W_{15}Mo_2Cu$  (A) en absence et en présence de 50 mM de  $NaNO_3$  à pH 3.0 et (B) en absence et en présence de dioxygène (solution saturée en  $O_2$  par barbotage) à pH 0.3.  
pH 0.3 : 0.5 M  $H_2SO_4$  ; pH 3.0 : 0.5 M  $Na_2SO_4 + H_2SO_4$  ; vitesse de balayage  $10\text{ mV.s}^{-1}$  ; concentration en POM  $2.10^{-4}\text{M}$**

#### IV.3.2. Formation et caractérisation électrochimique des dépôts

Les dépôts de cuivre sont obtenus par coulométrie à potentiel contrôlé à partir d'une solution du POM  $P_2W_{15}Mo_2Cu$  de concentration à  $2.10^{-4}\text{M}$ . Le potentiel est fixé à la valeur de  $-0.3\text{ V}$  vs. SCE (pH 3.0), valeur retenue par rapport au potentiel de pic de la seconde vague du CV qui correspond à la réduction du centre  $Cu^{II}$ . L'électrolyse est arrêtée lorsque la quantité de courant qui a traversé le circuit correspond au dépôt d'environ  $2.10^{-8}\text{ mol}$  de cuivre. Les dépôts de palladium sont obtenus par la même méthode (même potentiel, même quantité de matière) à partir du sel palladium (II),  $K_2PdCl_4$ .

La figure 16 représente la caractérisation du dépôt de cuivre sur électrode GC (GC-Cu) et des dépôts successifs de cuivre et de palladium sur électrode GC (GC-Cu-Pd). Le potentiel initial est  $-0.3\text{ V}$  vs. SCE et le balayage des potentiels se fait en direction des valeurs de plus en plus positives dans les deux cas. Comme attendu, le dépôt de cuivre laisse apparaître un pic anodique très intense à partir de  $0.0\text{ V}$  vs. SCE et qui correspond à la re-dissolution du cuivre déposé à la surface de l'électrode. Les petites vagues ensuite observées sont donc dues au cuivre en solution.

Pour le dépôt mixte cuivre-palladium, la première vague qui apparaît à  $+0.2\text{ V}$  vs. SCE représente toujours la désorption du cuivre déposé. La deuxième vague située à  $+0.7\text{ V}$  vs. SCE correspond à la formation des oxydes et/ou hydroxydes de palladium qui s'adsorbent à la



surface de l'électrode. Après l'inversion des potentiels, on observe un pic de réduction à + 0.2 V vs. SCE qui correspond à la réduction et à la désorption des oxydes de palladium. Enfin, on observe pour des valeurs de potentiels inférieures à - 0.1 V vs. SCE les vagues correspondant à la réduction du palladium suivie de celle de l'hydrogène (processus d'adsorption/désorption décrit plus haut).

**Figure 16 : Voltammogrammes cycliques à pH 3.0 caractérisant le dépôt présent pour une électrode (A) GC-Cu et (B) GC-Cu-Pd.  
pH 3.0 : 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s<sup>-1</sup>**

#### **IV.3.3. Propriétés électro-catalytiques des électrodes GC-Cu et GC-Cu-Pd**

Des travaux préliminaires ont permis de mettre en évidence l'amélioration de l'activité électro-catalytique des électrodes modifiées vis-à-vis de la réduction des ions nitrate. Les électrodes modifiées sont ici obtenues par dépôt électro-catalytique de cuivre et de palladium à partir du POM P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>2</sub>Cu et du sel K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> respectivement. Dans le cas présent, l'électrode GC n'a pas été polie selon la méthode habituelle, mais simplement gratter sur le carbure de silicium (granulométrie 500) pendant 2 minutes, ce qui va créer des sillons importants à la surface de l'électrode entraînant un courant capacitif beaucoup plus important avec une surface spécifique beaucoup plus grande.

La figure 17A présente trois voltammogrammes cycliques : en noir, le CV montre la réponse de l'électrode GC nue. L'augmentation de l'intensité du courant de réduction que l'on observe à partir de - 1.0 V vs. SCE correspond à la réduction des protons à la surface de l'électrode.

On voit que lorsque le nitrate de sodium est ajouté dans la solution (courbe rouge), l'augmentation du courant de réduction se fait à des potentiels moins négatifs que précédemment et correspond à la réduction des ions nitrate sur l'électrode GC. L'électrode modifiée GC-Cu (courbe bleue) montre une meilleure activité. En effet, l'augmentation de l'intensité de réduction se fait dans ce cas-ci à des potentiels encore moins négatifs ( $\sim -0.30$  V vs ECS) que précédemment. Cette nette amélioration montre bien que le cuivre est un très bon catalyseur pour la réduction des ions nitrate.

Enfin, après déposition de palladium sur cette électrode GC-Cu (figure 17B), on obtient l'électrode GC-Cu-Pd dont l'activité catalytique est encore améliorée (courbe orange) puisque l'augmentation de l'intensité de réduction commence à partir de  $-0.20$  V vs. SCE environ. Il apparaît donc que le palladium a un effet bénéfique sur l'efficacité catalytique du cuivre vis-à-vis de la réduction des ions nitrate.

**Figure 17 : Voltammogrammes cycliques comparant l'électro-catalyse de la réduction des ions nitrate pour une électrode GC nue, une électrode modifiée avec dépôt de cuivre, GC-Cu, et une électrode modifiée avec un dépôt cuivre-palladium, GC-Cu-Pd.**  
pH 3.0 :  $0.5$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  ;  $[\text{NO}_3^-] = 50 \text{ mM}$

Afin d'obtenir à chaque fois des résultats reproductibles et de faciliter la comparaison entre les différentes électrodes modifiées, l'électrode GC va être polie de façon plus classique (cf. annexe I.7.1.) avant chaque dépôt et une ligne de base enregistrée afin de comparer les courants de fond. L'électrode modifiée GC-Cu-Pd va être utilisée d'abord seule dans l'électrolyte  $0.5$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  / pH 3.0. Sur le CV obtenu (figure 18A, courbe noire) on observe en réduction le processus dû à la réduction des protons et l'adsorption de l'hydrogène formé ; puis en oxydation, la vague caractéristique de la désorption qui accompagne la ré-oxydation de l'hydrogène formé lors du cycle de réduction. La réponse de l'électrode en présence de  $50 \text{ mM}$

d'ions nitrate montre bien que la réduction de ces ions a lieu avec augmentation du courant cathodique à des potentiels moins négatifs. On remarque également la disparition du pic de désorption de l'hydrogène due au palladium, synonyme de la participation des protons dans la réduction des ions nitrate.

Le précurseur de cuivre va jouer un rôle déterminant quant à l'efficacité catalytique du dépôt Cu-Pd vis-à-vis de la réduction des ions nitrate. En effet, dans le cas du dépôt bimétallique Cu-Pd, il apparaît que le dépôt obtenu à partir du sel de cuivre donne de meilleurs résultats,  $\Delta E_{\text{ONSET}} \approx 50 \text{ mV vs. SCE}$  (figure 18B).

**Figure 18 : Voltammogrammes cycliques des électrodes modifiées GC-Cu-Pd : (A) en présence et en absence d'ions nitrate pour les dépôts de cuivre obtenu à partir de  $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Cu}$  ; (B) Comparaison de la réduction des ions nitrate en fonction de la nature du précurseur de cuivre ; pH 3.0 : 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  ;  $[\text{NO}_3^-] = 50 \text{ mM}$**

Un des inconvénients majeurs des dépôts de cuivre concerne la plage de potentiels accessibles. En effet, on a vu précédemment que ce dépôt était enlevé si on balayait vers des potentiels supérieurs à 0.0 V vs. SCE (cf. Figure 16). Cela va entraîner une grande fragilité du film responsable de l'activité catalytique et restreindre fortement la plage de potentiels explorables. Des processus électro-catalytiques tels que la réduction du dioxygène seront difficiles à étudier par voltammétrie cyclique puisqu'ils ont lieu à des potentiels bien plus positifs.

A la vue de ces inconvénients, nous avons décidé par la suite de travailler directement avec une électrode cuivre massif (abrégée CE pour *Copper Electrode*) dont la surface peut être d'une part contrôlée par le polissage et régénérée par oxydation électrolytique.

## IV.4. Electrode de cuivre et dépôt électrolytique de palladium

### IV.4.1. Réduction des ions nitrate par voltammétrie cyclique

L'électrode de cuivre utilisée est un disque de 5 mm de diamètre montée au laboratoire de la même manière l'électrode GC. Afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus sur électrode GC, il faut transformer le courant mesuré en densité de courant,  $j$ , en le normalisant par la surface de l'électrode de travail. De la même manière que précédemment, la modification de l'électrode de cuivre par dépôt de palladium est obtenue par coulométrie à potentiel contrôlé (pH 3.0,  $-0.3$  V vs. SCE,  $2.10^{-8}$  mol de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  déposé). Nous avons également utilisé les nanoparticules de palladium synthétisées dispersées dans la poudre de carbone noir, ainsi que le matériau hybride  $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3/\text{Pd}$  NPs/C pour modifier l'électrode de cuivre. Ces deux électrodes montrent une réduction des ions nitrate quasiment identiques et donnent de moins bons résultats que la modification de l'électrode de cuivre par dépôt électrolytique de palladium à partir du sel  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ . (figure 19A).

**Figure 19 : Voltammogrammes cycliques des différentes électrodes modifiées étudiées en présence et en absence d'ions nitrate ;  
pH 3.0 :  $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  ;  $[\text{NO}_3^-] = 50 \text{ mM}$**

Le tableau 1 suivant récapitule tous les résultats obtenus avec les différentes électrodes modifiées (GC et CE) pour la réduction électro-catalytique des ions nitrate à pH 3.0. On remarque que l'électrode qui donne la meilleure réponse d'un point de vue  $E_{\text{ONSET}}$  est l'électrode modifiée GC-Cu-Pd (avec dépôt de cuivre issu du sel métallique). L'électrode de cuivre modifiée par dépôt électrolytique de palladium donne un résultat relativement proche. On remarque également que le potentiel de début de réduction des ions nitrate avec l'électrode

GC-Cu et l'électrode de cuivre massif est le même. Cela tend à montrer que pour le matériau obtenu lors du dépôt de palladium, une réorganisation des motifs à la surface de l'électrode doit avoir lieu créant ainsi un dépôt mixte Cu-Pd et non une succession de couches de chaque métal l'une sur l'autre. Pour pouvoir confirmer ces assertions, il faudrait faire l'étude de l'état de surface des électrodes, notamment par AFM ou EDX.

**Tableau 1 : Valeurs de potentiel  $E_{\text{ONSET}}$ , en V vs. SCE, pour la réduction électro-catalytique des ions nitrate pour toutes les électrodes modifiées étudiées à pH 3.0 (0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).**

Matériaux	$E_{\text{ONSET}}$ / V vs. SCE
GC	- 0.63
GC-Cu(sel)	- 0.26
GC-Cu(POM)-Pd	- 0.24
GC-Cu(sel)-Pd	- 0.17
CE	- 0.26
CE-Pd	- 0.19
CE-Pd NPs/C	- 0.23
CE- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$ /Pd NPs/C	- 0.23

#### IV.4.2. Etude de la sensibilité de l'électrode CE-Pd

La capacité des différentes électrodes à réduire les ions nitrate n'est pas une fin en soi. En effet, il faut que ces électrodes soient relativement réactives à de très faibles variations de concentrations des ions nitrate, notamment en vue d'applications comme capteur électrochimique ou détecteur. Comme dit dans l'introduction de ce chapitre, l'OMS a fixé un seuil de pollution en ions nitrate à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  dans les eaux, ce qui correspond à une concentration de  $8.10^{-4} \text{ M}$ .

Afin de tester la sensibilité de l'électrode CE-Pd, nous nous sommes basés sur des travaux effectués par Sigaud et al.<sup>36</sup> Dans un premier temps, nous avons étudié la réponse de l'électrode par voltammétrie cyclique en fonction de la concentration en ions nitrate ajoutés (figure 20). On voit que le courant cathodique augmente en même temps que la concentration en ions nitrate. Afin de suivre l'évolution du courant en fonction de la quantité d'ions nitrate, il faut

choisir le potentiel auquel la réponse de l'électrode sera la meilleure. Pour déterminer ce potentiel, il suffit de tracer la valeur du courant mesuré pour chaque concentration en ions nitrate et ce pour différents potentiels. Le tableau 2 montre que la relation entre le courant et la concentration en nitrate est linéaire et c'est à  $-0.55$  V vs. SCE que le coefficient de corrélation est le meilleur. La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui permet de suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel fixe. Le potentiel de  $-0.55$  V vs. SCE est donc logiquement le potentiel choisi pour suivre cette évolution.

**Figure 20 : Voltammétrie linéaire (*Linear Sweep Voltammetry*) de l'électrode CE-Pd en absence et en présence de concentrations croissantes en ions nitrate ; pH 3.0 : 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  ; ajout de 0.1 mM de  $\text{NaNO}_3$  entre chaque tracé**

**Tableau 2 : Comparaison des coefficients de régression de la variation du courant en fonction de la concentration en ions nitrate pour différents potentiels.**

Potentiel / V vs. SCE	Coefficient de régression $R^2$
- 0.30	> 0.903
- 0.35	> 0.937
- 0.40	> 0.978
- 0.45	> 0.989
- 0.50	> 0.993
- 0.55	> 0.998
- 0.60	> 0.997

Les résultats, en milieu dégazé par argon, montrent que l'électrode détecte une variation de concentration en ions nitrate de  $2.10^{-5}$  M comme l'on peut le voir sur la figure 21 avec les sauts

d'intensité observés à chaque ajout. De plus, il n'y a quasiment aucun délai entre le moment où les ions nitrate sont ajoutés et le saut d'intensité. Toutefois, on remarque qu'après plusieurs ajouts, l'électrode perd en sensibilité, l'ajout supplémentaire d'ions nitrate ne conduit plus à des sauts d'intensité mais on observe plutôt une chute continue de cette intensité. La variation du courant en fonction de la concentration en ions nitrate (figure 21B) ne suit plus une loi linéaire cette fois-ci car il faut en prendre en compte l'agitation de la solution (agitation faible par agitateur magnétique). Cette agitation va également entraîner un flux non laminaire qui conduit à un signal bruité.

**Figure 21 : (A) Chronoampérométrie avec électrode CE-Pd ; pH 3.0 : 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dégazé; E = - 0.55 V vs. SCE ; augmentation de la concentration en ions nitrate de (i) 2.10<sup>-5</sup> M et (ii) 5.10<sup>-5</sup> M toutes les 2 minutes ; (B) variation de l'intensité en fonction de la concentration en ions nitrate.**

Cette électrode permet donc de détecter une variation de concentration ions nitrate qui est 40 fois plus faible que le seuil de pollution fixé par l'OMS. Toutefois, il faut prendre en compte la solution utilisée est un électrolyte dégazé et préparé à base d'eau ultra pure milliQ. Un test a été fait sur la même solution mais non dégazée à l'argon, donc en présence d'oxygène. Le signal de l'intensité est beaucoup plus bruité que précédemment et contrairement à ce qui est observé ci-dessus, l'ajout de faibles quantités d'ions nitrate ne conduit plus à des sauts d'intensité bien défini. L'intensité décroît de manière continue lors d'ajouts de 2.10<sup>-5</sup> M en ions nitrate. Les tous premiers ajouts de 5.10<sup>-5</sup> M d'ions nitrate font apparaître quelques sauts d'intensité avant de retourner vers un signal moins bien défini et enfin à partir des ajouts de 10<sup>-4</sup> M en ions nitrate les sauts commencent à être mieux définis. Le simple fait de ne pas dégazer la solution va donc conduire à une sensibilité plus faible de l'électrode ou du moins à une moins bonne précision. Pour simuler une eau potable non purifiée, il faudrait ajouter, en plus des gaz

dissouts comme  $O_2$  ou  $CO_2$ , d'autres ions en solutions tels que  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,... qui conduiront probablement à une sensibilité encore plus faible de l'électrode vis-à-vis des ions nitrate, analyses qui n'ont pas pu être faites par manque de temps.

**Figure 22 : Chronoampérométrie avec électrode CE-Pd ; pH 3.0 : 0.5 M  $Na_2SO_4$  +  $H_2SO_4$  non dégazé;  $E = -0.55$  V vs. SCE ; augmentation de la concentration en ions nitrate de (i)  $2.10^{-5}$  M, (ii)  $5.10^{-5}$  M et (iii)  $10^{-4}$  M toutes les 2 minutes**

## Conclusion

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude électrochimique des matériaux à l'état solide : POMs, nanoparticules de palladium et matériaux hybrides POM/Pd NPs tous deux dispersés ou non dans le noir de carbone. Les premiers résultats ont montré que le POM à l'état solide réagit suivant les mêmes processus redox qu'en solution, à savoir réduction des centres  $Mo^{VI}$  avant réduction du squelette tungstique. Les nanoparticules de palladium quant à elle montre une forte activité pour la réduction des protons et la production d'hydrogène. Enfin, nous avons mis en place une méthode de formation de matériaux hybrides POM/Pd NPs/C qui montre une activité intéressante vis-à-vis de la réduction du dioxygène. La méthode de préparation des différentes électrodes solides va directement impacter sur les résultats obtenus puisque le simple fait de disperser le matériau dans de la poudre de carbone noir amène déjà des résultats différents, qui sont expliqués par la modification de l'état de surface de l'électrode et probablement une activité spécifique accrue. L'un des objectifs principaux de ce chapitre était la réduction des ions nitrate en milieu aqueux. Les matériaux utilisés jusqu'alors n'ont pas montré d'activité pour cette réaction.



Nous avons donc mis en place une seconde méthode de modification d'électrode GC par dépôt électrolytique à base de cuivre et de palladium. En effet, le cuivre est réputé pour être un des meilleurs métaux pour réduire les ions nitrate. Créer des dépôts mixtes cuivre/palladium amène une amélioration de l'activité électro-catalytique de l'électrode. Le précurseur de cuivre utilisé va fortement influencer les différents résultats et il est apparu que le matériau offrant les meilleurs résultats était le dépôt électrolytique obtenu à partir du sel de cuivre et du sel de palladium.

Enfin, les résultats ont été complétés par comparaison avec une électrode de cuivre massif et sa modification par dépôt électrolytique de palladium. Cette électrode donne des résultats très proches de ceux obtenus avec la meilleure électrode GC modifiée. Nous avons par la suite étudié la sensibilité de cette électrode de cuivre modifiée vis-à-vis de la réduction des ions nitrate. Cette électrode permet de détecter une variation de concentration de  $2 \cdot 10^{-5}$  M en ions nitrate dans les conditions de manipulation. Toutefois, il faut bien comprendre que l'eau potable contient beaucoup de gaz et d'ions dissouts qui vont probablement modifier la précision et la sensibilité des différents systèmes utilisés.

Les différents résultats doivent être complétés par des caractérisations supplémentaires, comme notamment la spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie pour analyser les produits des différentes réactions électro-catalytiques ou encore l'AFM pour étudier la morphologie des dépôts formés, afin de mieux comprendre les phénomènes observés par électrochimie. Beaucoup d'études supplémentaires peuvent également être entreprises comme par choisir un précurseur métallique différent, par exemple l'utilisation du  $P_8W_{48}Cu_{20}$  qui a la particularité de produire des nanoparticules de cuivre sous irradiation UV - visible, étudier l'influence du potentiel utilisé pour le dépôt électrolytique ainsi que la quantité de matière déposée à l'électrode. Le traitement de l'état de surface de l'électrode de travail avant dépôt électrolytique est également un facteur très important. Ne faire que « gratter » l'électrode sur le carbure de silicium amène des résultats meilleurs car la surface électroactive est plus grande, le problème est qu'on ne contrôle pas totalement l'état de surface par cette méthode, contrairement aux électrodes polies selon un protocole précis.

## Références Bibliographiques

---

- (1) Corduneanu, O.; Diculescu, V. C.; Chiorcea-Paquim, A.-M.; Oliveira-Brett, A.-M. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *624*, 97–108.
- (2) Pronkin, S. N.; Simonov, P. a.; Zaikovskii, V. I.; Savinova, E. R. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *265*, 141–147.
- (3) Bianchini, C.; Shen, P. K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4183–4206.
- (4) Metin, Ö.; Durap, F.; Aydemir, M.; Özkar, S. *J. Mol. Catal. A* **2011**, *337*, 39–44.
- (5) Zlotea, C.; Campesi, R.; Cuevas, F.; Leroy, E.; Dibandjo, P.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Latroche, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2991–2997.
- (6) Biboum, R. N.; Keita, B.; Franger, S.; Nanseu Njiki, C. P.; Zhang, G.; Zhang, J.; Liu, T.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Materials* **2010**, *3*, 741–754.
- (7) Jung, C.; Sánchez-Sánchez, C. M.; Lin, C.-L.; Rodríguez-López, J.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 7003–7008.
- (8) Liu, Y.; Chi, M.; Mazumder, V.; More, K. L.; Soled, S.; Henao, J. D.; Sun, S. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4199–4203.
- (9) Kogan, V.; Aizenshtat, Z.; Popovitz-Biro, R.; Neumann, R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3529–3532.
- (10) Keita, B.; Zhang, G.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Secheresse, F.; Miserque, F.; Nadjo, L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8145–8148.
- (11) Cavani, F. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *204-205*, 599–607.
- (12) Keita, B.; Mbomekalle, I.-M.; Nadjo, L. *Electrochem. commun.* **2003**, *5*, 830–837.
- (13) Jabbour, D.; Keita, B.; Nadjo, L.; Kortz, U.; Mal, S. *Electrochem. commun.* **2005**, *7*, 841–847.
- (14) Huynh, Q.; Schuurman, Y.; Delichere, P.; Loridant, S.; Millet, J. *J. Catal.* **2009**, *261*, 166–176.
- (15) Keita, B.; Contantb, R. *Comptes Rendus l'Académie des Sci. Paris* **1998**, *1*, 333–342.
- (16) Itagaki, S.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4102–4104.
- (17) Pintar, a; Batista, J.; Levec, J.; Kajiuchi, T. *Appl. Catal. B* **1996**, *11*, 81–98.
- (18) Gootzen, J. F. E.; Peeters, P. G. J. M.; Dukers, J. M. B.; Lefferts, L.; Visscher, W.; van Veen, J. A. R. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *434*, 171–183.
- (19) Amertharaj, S.; Hasnat, M. a.; Mohamed, N. *Electrochim. Acta* **2014**, *136*, 557–564.
- (20) Blanton, J. R.; Hara, T.; Moebus, K.; Chen, B. In *Chemical Industries, vol. 123: Catalysis of Organic Reactions*; Prunier, M. L., Ed.; CRC Press: Indianapolis, 2009; pp. 93–98.
- (21) Keita, B.; Mbomekalle, I. M.; Yu, W. L.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3462–3475.
- (22) Mbomekalle, I. M.; Cao, R.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Ammam, M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Anderson, T. M. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1077–1086.
- (23) Mbomekalle, I. M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Berthet, P.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Anderson, T. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1163–1169.
- (24) Pichon, C.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Rivière, E.; Keita, B.; Nadjo, L.; Sécheresse, F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5292–5301.
- (25) Keita, B.; Abdeljalil, E.; Nadjo, L.; Contant, R.; Belghiche, R. *Langmuir* **2006**, *22*, 10416–10425.

#### Chapitre IV – Caractérisation électrochimique et propriétés électro-catalytiques des nanoparticules de palladium et des matériaux hybrides POMs/NPs

- (26) Keita, B.; Nadjo, L. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *243*, 87–103.
- (27) Keita, B.; Nadjo, L.; Savéant, J. M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *243*, 105–116.
- (28) Keita, B.; Nadjo, L.; Contant, R. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *443*, 168–174.
- (29) Burke, L. D.; Casey, J. K. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 573–582.
- (30) Petrii, O. a.; Safonova, T. Y. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *331*, 897–912.
- (31) Dima, G. E.; de Vooy, A. C.; Koper, M. T. M. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 15–23.
- (32) Reyter, D.; Bélanger, D.; Roué, L. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 290–297.
- (33) Reyter, D.; Bélanger, D.; Roué, L. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *622*, 64–72.
- (34) Wang, Y.; Qu, J. *Water Environ. Res.* **2006**, *78*, 724–729.
- (35) Reyter, D.; Bélanger, D.; Roué, L. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5977–5984.
- (36) Soropogui, K.; Sigaud, M.; Vittori, O. *Electroanal.* **2006**, *18*, 2354–2360.
- (37) Milhano, C.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *614*, 24–30.
- (38) Borzenko, M. I.; Chojak, M.; Kulesza, P. J.; Tsirlina, G. a.; Petrii, O. a. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3797–3804.
- (39) Contant, R.; Abbessi, M.; Canny, J.; Richet, M.; Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 567–574.

## Liste des figures et des tableaux

Figure 1 : Schéma présentant les possibles espèces produites lors de la réduction des ions nitrate.....	132
Figure 2 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée avec $P_2W_{15}Mo_3/C$ : (A) étude en fonction de la vitesse de balayage pour les vagues du molybdène à pH 0.3, inset : Variation de l'intensité du premier pic cathodique et du pic anodique correspondant en fonction de la vitesse de balayage ; (B) évolution du CV à pH 0.3 et pH 3.0 à $50\text{ mV.s}^{-1}$ ; pH 0.3 : 0.5 M $H_2SO_4$ ; pH 3.0 : 0.5 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ .....	134
Figure 3 : (A) Voltammogrammes cycliques de $P_2W_{15}Mo_3$ en solution : étude en fonction de la vitesse de balayage pour les vagues du molybdène à pH 0.3, inset : Variation de l'intensité du premier pic cathodique et du pic anodique correspondant en fonction de la vitesse de balayage ; (B) comparaison entre le POM en solution et l'électrode modifiée à $50\text{ mV.s}^{-1}$ ; pH 0.3 : 0.5 M $H_2SO_4$ .....	135
Figure 4 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée avec $P_2W_{15}V_3/C$ : (A) étude en fonction de la vitesse de balayage pour la vague du vanadium à pH 0.3, inset : Variation de l'intensité du pic cathodique et du pic anodique correspondant en fonction de la vitesse de balayage ; (B) évolution du CV à pH 0.3 et pH 3.0 à $50\text{ mV.s}^{-1}$ ; pH 0.3 : 0.5 M $H_2SO_4$ ; pH 3.0 : 0.5 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ .....	135
Figure 5 : (A) Voltammogrammes cycliques de $P_2W_{15}V_3$ en solution : étude en fonction de la vitesse de balayage pour les vagues du molybdène à pH 0.3, inset : Variation de l'intensité du premier pic cathodique et du pic anodique correspondant en fonction de la vitesse de balayage ; (B) comparaison entre le POM en solution et l'électrode modifiée à $50\text{ mV.s}^{-1}$ ; pH 0.3 : 0.5 M $H_2SO_4$ .....	136
Figure 6 : Voltammogrammes cycliques des nanoparticules de palladium à pH 0.3 : (A) CV montrant l'adsorption/désorption de l'hydrogène et l'HER ; (B) CV montrant l'adsorption/désorption des oxydes de palladium ; (C) CV complet ; pH 0.3 : 0.5 M $H_2SO_4$ ; vitesse de balayage $20\text{ mV.s}^{-1}$ .....	137
Figure 7 : Evolution des CVs des nanoparticules de palladium à pH 0.3 en fonction de la vitesse de balayage pour (A) le domaine de l'adsorption/désorption de l'hydrogène et (B) le domaine de l'adsorption/désorption des oxydes de palladium et de l'hydrogène ; Inset : variation des intensités de pic cathodique, $I_{pc}$ , en fonction de la vitesse de balayage dans chaque cas ; pH 0.3 : 0.5 M $H_2SO_4$ .....	137

Figure 8 : Evolution des CVs des nanoparticules de palladium pour trois pH différents à 100 mV/s : (A) adsorption/désorption des oxydes de palladium et de l'hydrogène ; (B) adsorption/désorption de l'hydrogène ; pH 0.3 : 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; pH 5.0 : 0.4 M NaAcO + CH <sub>3</sub> COOH. ....	138
Figure 9 : (A) Evolution du CV des nanoparticules de palladium en fonction du pH pour l'adsorption/désorption des oxydes de palladium et de l'hydrogène ; (B) variation du potentiel de pic de désorption des oxydes de palladium en fonction du pH ; Mélange 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1M AcOH, pH augmenté par ajout de 1 M NaOH ; vitesse de balayage 100 mV.s <sup>-1</sup> . ....	139
Figure 10 : Voltammogrammes cycliques des nanoparticules de palladium dispersées ou non dans le noir de carbone pH 3.0. pH 0.3 : 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	140
Figure 11 : Comparaison des voltammogrammes cycliques entre les différentes électrodes modifiées. pH 0.3 : 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> . ....	141
Figure 12 : Voltammogrammes cycliques des nanoparticules de palladium en absence et en présence de 50 mM de NaNO <sub>3</sub> à pH 3.0. pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	141
Figure 13 : Electro-réduction du dioxygène par voltamétrie cyclique à partir d'électrodes modifiées (A) P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> /C ; (B) matériau hybride P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> /Pd NPs/C et (C) Pd/C. Solution saturée en O <sub>2</sub> par barbotage ; pH 0.3 : 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> . ....	142
Figure 14 : Voltammogramme cyclique de P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>2</sub> Cu à pH 3.0 ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> ; concentration en POM 2.10 <sup>-4</sup> M .....	144
Figure 15 : Voltammogrammes cycliques de P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>2</sub> Cu (A) en absence et en présence de 50 mM de NaNO <sub>3</sub> à pH 3.0 et (B) en absence et en présence de dioxygène (solution saturée en O <sub>2</sub> par barbotage) à pH 0.3. pH 0.3 : 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> ; concentration en POM 2.10 <sup>-4</sup> M.....	144
Figure 16 : Voltammogrammes cycliques à pH 3.0 caractérisant le dépôt présent pour une électrode (A) GC-Cu et (B) GC-Cu-Pd. pH 3.0 : 0.5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	146
Figure 17 : Voltammogrammes cycliques comparant l'électro-catalyse de la réduction des ions nitrate pour une électrode GC nue, une électrode modifiée avec dépôt de cuivre, GC-Cu, et une électrode modifiée avec un dépôt cuivre-palladium, GC-Cu-Pd. pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> ; [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 50 mM.....	147
Figure 18 : Voltammogrammes cycliques des électrodes modifiées GC-Cu-Pd : (A) en présence et en absence d'ions nitrate pour les dépôts de cuivre obtenu à partir de P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>2</sub> Cu ;	

(B) Comparaison de la réduction des ions nitrate en fonction de la nature du précurseur de cuivre ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 2 mV.s <sup>-1</sup> ; [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 50 mM	148
Figure 19 : Voltammogrammes cycliques des différentes électrodes modifiées étudiées en présence et en absence d'ions nitrate ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 2 mV.s <sup>-1</sup> ; [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 50 mM.....	149
Figure 20 : Voltammétrie linéaires de l'électrode CE-Pd en absence et en présence de concentrations croissantes en ions nitrate ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 10 mV.s <sup>-1</sup> ; ajout de 0.1 mM de NaNO <sub>3</sub> entre chaque tracé .....	151
Figure 21 : (A) Chronoampérométrie avec électrode CE-Pd ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dégazé; E = - 0.55 V vs. SCE ; augmentation de la concentration en ions nitrate de (i) 2.10 <sup>-5</sup> M et (ii) 5.10 <sup>-5</sup> M toutes les 2 minutes ; (B) variation de l'intensité en fonction de la concentration en ions nitrate.....	152
Figure 22 : Chronoampérométrie avec électrode CE-Pd ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> non dégazé; E = - 0.55 V vs. SCE ; augmentation de la concentration en ions nitrate de (i) 2.10 <sup>-5</sup> M, (ii) 5.10 <sup>-5</sup> M et (iii) 10 <sup>-4</sup> M toutes les 2 minutes .....	153

Tableau 1 : Valeurs de potentiel E <sub>ONSET</sub> , en V vs. SCE, pour la réduction électro-catalytique des ions nitrate pour toutes les électrodes modifiées étudiées à pH 3.0 (0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ). .....	150
--	-----

Tableau 2 : Comparaison des coefficients de régression de la variation du courant en fonction de la concentration en ions nitrate pour différents potentiels. ....	151
--	-----



## CONCLUSION GENERALE





## Conclusion Générale

L'objectif principal de cette thèse consistait au développement d'une nouvelle classe de matériaux inorganiques pour des applications dans le domaine de l'environnement, réduction des ions nitrate, et de l'énergie, réduction du dioxygène. En effet, les nitrates sont reconnus comme polluant et la réduction du dioxygène est la réaction qui a lieu dans le compartiment cathodique des piles à combustibles. Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur les propriétés électro-catalytiques de matériaux hybrides à base de polyoxométallates (POMs), analogues moléculaires solubles de mélanges d'oxydes métalliques, et de nanoparticules de palladium.

Tout d'abord, nous avons donc étudié les différents processus électrochimiques qui régissaient les échanges électroniques au sein de la structure de POMs de type Dawson :  $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18-x}\text{M}_x\text{O}_{62}\}$  (où  $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$  ou  $\text{V}^{\text{V}}$  et  $x = 1, 3$  ou  $6$ ). Cette étude, combinée à des calculs théoriques par DFT, a permis de mettre en avant les sites préférentiellement réduits pour cette famille de composés. Peu importe leur nombre ou leur position, les centres molybdiques ou vanadiques seront toujours les premiers centres métalliques réduits et ce de manière réversible. Une fois la totalité des centres substituants réduits, les électrons supplémentaires seront alors dirigés vers les centres tungstiques du POM conduisant très souvent à des vagues multi-électroniques irréversibles qui entraînent la modification de la surface de l'électrode. Il a également été mis en avant que les sites équatoriaux étaient préférentiellement réduits par rapport aux sites apicaux, électrons ajoutés qui seront alors délocalisés au sein de cette couronne. L'étude de systèmes analogues, appartenant à la famille Keggin ( $[\alpha\text{-SiW}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{40}]^{4-}$  ( $x = 1, 2$  et  $3$ )) ne montre qu'un intérêt limité, les propriétés de cette famille ayant déjà été largement explorées. Dans le même temps, nous avons réussi à isoler et à caractériser par diffraction de rayons X, le dimère  $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39})_2\text{Eu}$  qui montre des résultats prometteurs pour la réduction de l'oxygène.

Ensuite, nous avons sélectionné deux de ses POMs de la famille de Dawson, l'ion  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$  et le  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$ , pour la synthèse de nanoparticules de palladium dans l'eau par irradiation dans le domaine du visible ( $\lambda \geq 400$  nm). En effet, les POMs sont connus pour cette utilisation car ils vont à la fois jouer le rôle de réducteur du cation métallique mais également de surfactant. La synthèse par photo-réduction a été préférée à celle par électro-réduction car elle a l'avantage de permettre un suivi de la formation des nanoparticules de palladium par spectroscopie UV – visible, ce qui permet d'envisager l'étude des mécanismes de leur formation. Les deux POMs ont montré un comportement similaire pour la synthèse des nanoparticules sauf au niveau de la cinétique, l'espèce vanadique est beaucoup plus rapidement

## Conclusion Générale

réduite et donc permet la synthèse de nanoparticules plus rapidement. Les dispersions de nanoparticules se sont avérées stables sur un intervalle de temps d'au moins un mois. Aucune différence n'a été observée au niveau de la taille ou de la morphologie des nanoparticules suivant les différentes conditions de synthèse, mais ceci a été expliqué par le fait que les nanoparticules ont été lavées à l'eau avant les différentes caractérisations physico-chimiques. Les NPs de palladium obtenues sont bien de structure cubique faces centrées avec une taille moyenne située entre 15 et 20 nm, d'après les résultats HRTEM. Les résultats d'XPS ont permis de vérifier que le palladium se trouve bien à l'état d'oxydation 0 en très grande majorité, le palladium (II) n'a été observé qu'à l'échelle de traces.

Enfin, les propriétés électro-catalytiques vis-à-vis de la réduction des ions nitrate et de l'oxygène de ces nanoparticules de palladium et de matériaux hybrides POM/Pd NPs, seuls ou dispersés dans la poudre de noir de carbone, ont été évaluées. Les nanoparticules de palladium ne montrent aucune activité vis-à-vis de ses deux réactions. En revanche, le matériau hybride a la capacité de réduire le dioxygène et ce, à des potentiels relativement positifs mais ne montre aucune activité pour la réduction électro-catalytique des ions nitrate. Nous avons donc choisi une autre méthode de modification d'électrodes de carbone vitreux pour y parvenir : par dépôts électrolytiques de cuivre et de palladium, le cuivre étant un des meilleurs catalyseurs de la réduction des ions nitrate. Dans le même temps, ces résultats ont été comparés avec la modification d'une électrode de cuivre pur par dépôt électrolytique de palladium. Il est apparu que le dépôt de cuivre à partir d'un POM substitué au cuivre donne de moins bons résultats qu'un dépôt obtenu à partir d'un sel de cuivre ou que l'électrode de cuivre. Finalement, nous avons étudié la sensibilité et la précision de détection de cette électrode de cuivre modifiée : des variations de concentrations de  $2 \cdot 10^{-5}$  M en ions nitrate sont nettement observées, concentration 40 fois plus faible que le seuil de pollution mis en place par l'OMS.

En définitive, et contre nos attentes, il n'a pas été observé de synergie entre le POM et la NP de Pd pour la réduction des ions nitrate en l'absence de cuivre. Toutefois, de par le nombre croissant de POMs découverts et leurs architectures de plus en plus complexes, il n'est pas absurde de croire que ces composés pourront un jour concurrencer les alliages métalliques dans certains processus catalytiques notamment ceux présentés dans le cadre cette étude.

# ANNEXES



## SOMMAIRE

<b>I. Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>A.5</b>
<b>I.1. Spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>A.5</b>
<b>I.2. Spectroscopie UV-visible.....</b>	<b>A.5</b>
<b>I.3. Diffraction des rayons X .....</b>	<b>A.5</b>
I.3.1. Sur monocristal .....	A.5
I.3.2. Sur poudre.....	A.5
<b>I.4. Analyse thermogravimétrique .....</b>	<b>A.6</b>
<b>I.5. Spectroscopie RMN.....</b>	<b>A.6</b>
<b>I.6. Irradiation UV-visible .....</b>	<b>A.7</b>
<b>I.7. Electrochimie.....</b>	<b>A.8</b>
I.7.1. Méthode générale.....	A.8
I.7.2. La voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel.....	A.11
I.7.3. La coulométrie à potentiel contrôlé (CPC) .....	A.13
I.7.4. Electro-catalyse.....	A.14
<b>I.8. Microscopie électronique en transmission.....</b>	<b>A.16</b>
<b>I.9. Spectroscopie photoélectronique X.....</b>	<b>A.17</b>
<b>II. Caractérisations physico-chimiques des POMs étudiés .....</b>	<b>A.19</b>
<b>II.1. Famille Dawson phosphotungstates.....</b>	<b>A.19</b>
II.1.1. Propriétés électrochimiques .....	A.19
II.1.2. Spectroscopie RMN .....	A.22
II.1.3. Spectroscopie UV-visible .....	A.23
II.1.4. Spectroscopie infrarouge .....	A.24
<b>II.2. Famille Keggin silicotungstates .....</b>	<b>A.26</b>
II.2.1. Spectroscopie UV-visible .....	A.26
II.2.2. Spectroscopie infrarouge .....	A.27
II.2.3. Voltammétrie cyclique .....	A.28
II.2.4. Données cristallographiques du dimère à l'euporium .....	A.29

## Annexes

II.2.5. Spectroscopie RMN .....	A.30
<b>II.3. Résultats complémentaires pour les expériences d'irradiation et synthèses de nanoparticules .....</b>	<b>A.30</b>
II.3.1. Spectres UV-visible issus des irradiations pour l'étude cinétique .....	A.30
II.3.2. Etude cinétique de la réaction photochimique POM/Isopropanol.....	A.33
II.3.3. Synthèses de nanoparticules de palladium par irradiation .....	A.34
II.3.3.a. Influence de $\gamma$ sur les spectres UV-visible.....	A.35
<b>II.4. Voltammétrie cycliques des POMs à l'état solide .....</b>	<b>A.36</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>A.38</b>
<b>Liste des figures et tableaux .....</b>	<b>A.39</b>

## I. Méthodes de caractérisation

---

### I.1. Spectroscopie infrarouge

L'ensemble des mesures de spectroscopie infrarouge a été enregistré par un spectromètre NICOLET 6700 FT-IR. Les spectres ont été traités à l'aide du logiciel OMNIC 8.2.

### I.2. Spectroscopie UV-visible

Les mesures de spectroscopie UV-visible ont été faites sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 19 ou Perkin-Elmer Lambda 750 pilotés par le logiciel UVWinlab. Des cuves en quartz d'un chemin optique de 10,000 mm ont été utilisées dans les deux cas.

### I.3. Diffraction des rayons X

#### I.3.1. Sur monocristal

Les données brutes ont été collectées sur un diffractomètre SIEMENS SMART à trois cercles. Il est équipé d'un détecteur CCD bidimensionnel et utilise la longueur d'onde d'irradiation  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ . Les cristaux sont montés sur une boucle en nylon.

Les données réduites sont, dans un premier temps, traitées par le programme SADABS,<sup>1</sup> qui effectue les corrections d'absorption d'après la méthode empirique de Blessing.<sup>2</sup> Les atomes sont ensuite localisés par une méthode directe, avant que les résultats ne soient progressivement affinés par la méthode des moindres carrés en utilisant la chaîne de programmes SHELX-TL.<sup>3</sup> Dans le cas où la structure contient de nombreux vides occupés par des molécules de solvant ou des contre-ions, les données peuvent être corrigées par l'application du programme SQUEEZE qui fait partie de la chaîne de programmes PLATON.<sup>4</sup>

#### I.3.2. Sur poudre

Les spectres de diffraction sur poudre ont été enregistrés avec un spectromètre Siemens D5000 équipé d'une anode  $\text{CuK}\alpha = 1.54184 \text{ \AA}$  et piloté par la chaîne de programmes DIFFRACT $plus$ .



## I.4. Analyse thermogravimétrique

Les courbes d'analyses thermogravimétriques, en abrégé ATG, ont été enregistrées sur un appareil TGA 2050 de TA Instruments ou TGA/DSC1 de Metler Toledo. La masse de produit utilisée pour effectuer l'étude est comprise entre 5 et 20 mg. Les échantillons sont chauffés à une vitesse de 5°C / min à partir de la température ambiante jusqu'à 600°C sous flux d'azote. Ces analyses permettent d'obtenir le nombre de molécules d'eau d'hydratation du composé et par conséquent la masse molaire exacte du produit.

$$n_{H_2O} = \frac{\%_{H_2O} \cdot M_{anh}}{M_{H_2O} \cdot \%_{anh}}$$

$$M = M_{anh} + M_{H_2O} \cdot n_{H_2O}$$

$n_{H_2O}$  : nombre de molécules d'eau d'hydratation

$\%_{H_2O}$  : perte de masse

$M_{anh}$  : masse molaire du produit anhydre (g/mol)

$\%_{anh}$  :  $100 - \%_{H_2O}$

M : masse molaire du produit (g/mol)

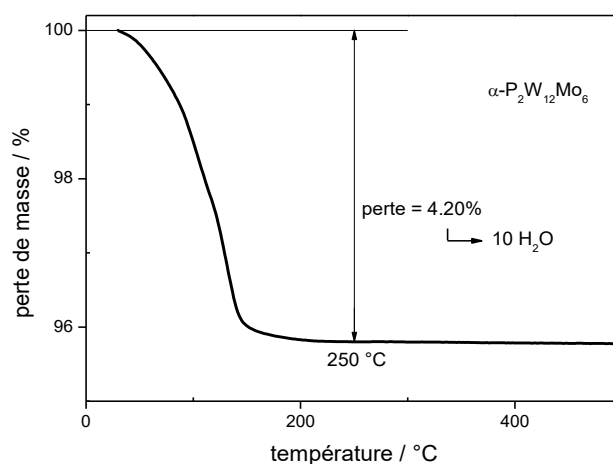


Figure 1 : Présentation d'une courbe ATG de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$

## I.5. Spectroscopie RMN

Les mesures RMN  $^{31}\text{P}$  ont été effectuées sur un spectromètre Brüker AC-200 ( $\nu(^{31}\text{P}) = 81.0$  MHz) dans des tubes de 5 mm. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% ( $\delta = 0.0$  ppm).

Les mesures RMN  $^{29}\text{Si}$  et  $^{183}\text{W}$  ont été effectués sur un spectromètre Brüker Avance-400 ( $\nu(^{29}\text{Si}) = 79.5 \text{ MHz}$ ,  $\nu(^{183}\text{W}) = 16.7 \text{ MHz}$ ) dans des tubes de 10 mm. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ( $\delta = 0.0 \text{ ppm}$ ) et  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $\delta = 0.0 \text{ ppm}$ ), respectivement. Pour toutes les analyses RMN, la température est contrôlée et fixée à  $29^\circ\text{C}$ .

## I.6. Irradiation UV-visible

Les solutions à irradier sont placées dans une cuve en quartz de chemin optique de 10,000 mm et sont maintenues sous un flux d'argon pendant toute la durée de l'expérience ce qui permet en même temps d'agiter la solution. La cuve est placée dans un réceptacle permettant de la thermostatier à  $20^\circ\text{C}$  à l'aide d'un Minichiller (Huber). Une lampe au Xenon sous ozone (Newport, Modèle N°66923) commandée grâce à une alimentation (Newport, Modèle N°. 69922) qui permet de choisir la puissance de sortie est utilisée, équipée d'un filtre à eau (Newport, Modèle N°6227) avec une double enveloppe également thermostaté (figure 2). Toutes les irradiations ont été effectuées à la puissance de 1000 W (sauf dans les cas où la valeur de puissance utilisée est spécifiée) et un filtre coupant à 400 nm est utilisé (Newport, FSQ-GG400). La puissance reçue par la cuve a pu être mesurée grâce à un puissance-mètre (Newport, Modèle N° 1918-C). La cuve est placée à distance variable de la lampe afin d'avoir la même puissance reçue,  $1.6\text{-}1.7 \text{ W/cm}^2$ , pour toutes les expériences d'irradiation. La spectroscopie UV-visible permet de suivre l'avancement des réactions.

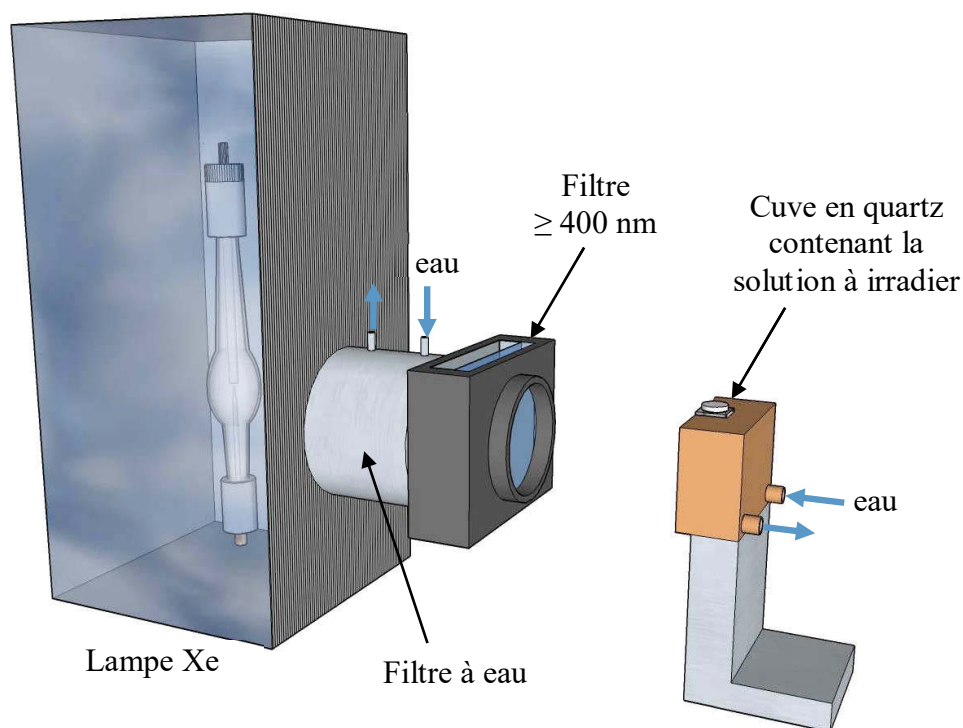
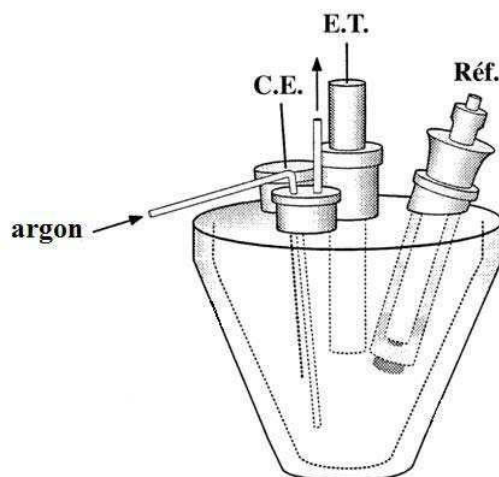


Figure 2 : Schéma du montage pour les expériences d'irradiation

## I.7. Electrochimie

### I.7.1. Méthode générale

Les résultats d'électrochimie ont été obtenus à l'aide d'un potentiostat EG & G 273A piloté par le logiciel M270. Une cellule électrochimique à trois compartiments comportant un montage standard à trois électrodes (figure 3) a été utilisée pour toutes les études de voltammétrie cyclique et de coulométrie à potentiel contrôlé (CPC).

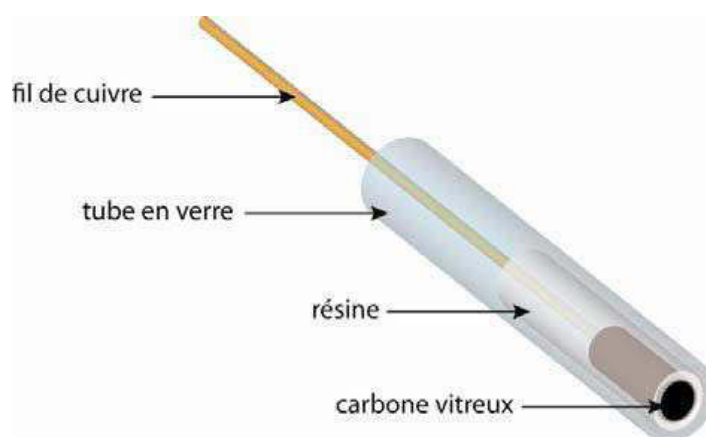


**Figure 3 : Schéma du montage à trois électrodes ;  
E.T. : électrode de travail ; C.E. : contre-électrode ; Réf. : électrode de référence**

L'appareillage électronique proprement dit, se compose d'un potentiostat EG & G 273A et d'un générateur de tension qui permettent d'imposer la différence de potentiel voulue entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (on fait varier le potentiel de l'électrode de travail tout en maintenant celui de l'électrode de référence stable) Il est à noter que le courant ne circule pas entre ces deux électrodes mais entre l'électrode de travail et la contre-électrode, évitant ainsi la polarisation de l'électrode de référence. Grâce au logiciel M270 (relié au potentiostat par ordinateur), on peut faire varier le potentiel entre une valeur initiale  $E_i$  (généralement choisie de telle sorte qu'aucune substance de la solution ne soit électroactive, le potentiel de repos de l'espèce électroactive) et une valeur finale  $E_f$  en passant par un point appelé vertex (ou potentiel d'inversion) où le sens de balayage des potentiels est inversé. Il est aussi possible de régler la vitesse de balayage (exprimée en mV/s) ou de cycler plusieurs fois sur la même plage de potentiel. Avec chaque expérience, les solutions sont dégazées par de l'argon pure pendant au moins 30 minutes et une pression positive de ce gaz est maintenue pendant toute la durée de l'expérience.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (SCE) et la contre électrode est une plaque de platine de grande surface. Les deux électrodes sont séparées de l'électrolyte par des allonges frittées contenant le même électrolyte (faible porosité pour l'électrode de référence et moyenne porosité pour la contre électrode). L'électrode de travail pour les analyses de voltammétrie cyclique est un disque de 3 mm de diamètre de carbone vitreux (GC, MERSÉN, France, figure 4). Le pré-traitement de l'électrode consiste au polissage de la surface

du disque : (i) en grattant manuellement sur du papier de carbure de silicium (SiC), (ii) en polissant sur des draps de polissage avec utilisation de pâte de diamant (DP Diamond-Struers) de différentes tailles de grain (5 minutes sur  $6\mu\text{m}$ , 5 minutes sur  $3\mu\text{m}$  et 10 minutes sur  $1\mu\text{m}$ ), (iii) l'électrode est ensuite plongée dans deux bains à ultrasons successifs (éthanol puis eau milliQ) pendant 5 minutes pour chaque. L'électrode au carbone vitreux est assemblée au laboratoire : de la colle à argent est utilisée pour faire le contact entre le carbone vitreux et le fil de cuivre, l'électrode ainsi fabriquée est ensuite maintenue dans un tube en verre grâce à une résine (résine époxy). Dans le cas des études sur le dimère europium, l'électrode de travail est une électrode de carbone pyrolytique (EPG, MERSEN, France) de 3 mm de diamètre montée de la même manière que l'électrode de carbone vitreux.



**Figure 4 : Schéma d'une électrode de carbone vitreux**

L'électrode utilisée pour les expériences de CPC est une simple plaque de carbone vitreux *c.a.*  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  (GC, MERSEN, France). Son polissage consiste à la gratter avec le papier de carbure de silicium et de la passer au bain à ultrasons dans de l'eau milliQ pendant 5 minutes.

La concentration de polyanions est de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (si non précisée) pour toutes les expériences de voltammétrie cyclique et de coulométrie à potentiel contrôlé. Tous les voltammogrammes cycliques ont été enregistrés à  $10 \text{ mV.S}^{-1}$  (sauf si contre indiqué). Tous les potentiels sont donnés par rapport à la SCE. Toutes les mesures ont été faites à température ambiante qui est fixée et contrôlée à  $20^\circ\text{C}$  pour le laboratoire. Les possibles fluctuations entre deux mêmes expérimentations sont attribuées à l'incertitude associée à la limite de détection de l'équipement (potentiostat, hardware, software) et non au pré-traitement de l'électrode ou de la possible fluctuation de température.

### 1.7.2. La voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel

La voltammétrie cyclique est une méthode d'étude de la cinétique électrochimique des entités électroactives.<sup>5</sup> Cette méthode permet d'enregistrer au cours d'une seule expérience la courbe d'intensité en fonction du temps, en sachant que le temps est lié au potentiel par une relation linéaire selon la relation :

$$E = E_i \pm vt$$

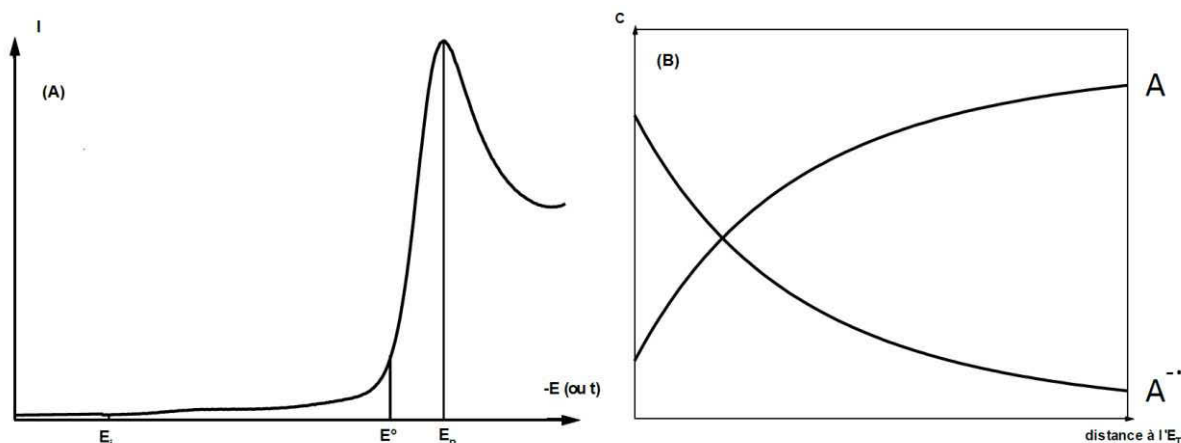
$E$  : potentiel de l'électrode indicatrice (V)

$E_i$  : potentiel initial appliqué à l'électrode (V)

$v$  : vitesse de balayage,  $v = dE/dt$  (V/s)

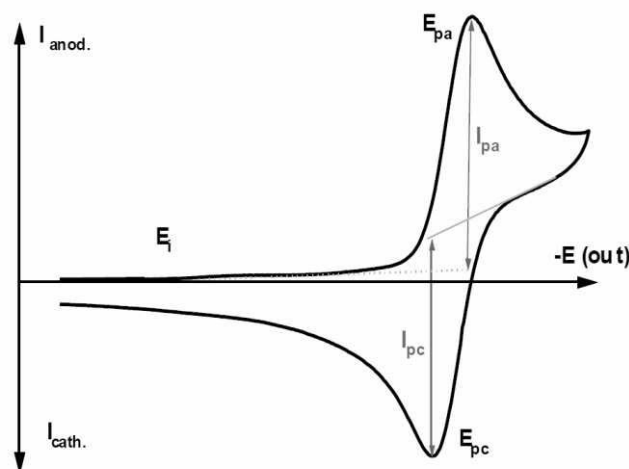
$t$  : temps (s)

Lorsque le processus de réduction étudié est de la forme :  $A + e^- \rightarrow A^{\bullet-}$  ; le voltammogramme correspondant présente un pic à un potentiel  $E_p$  (figure 5A). En effet, si le potentiel est suffisamment positif ( $E_i > E^0$ ), on observe uniquement le courant résiduel. Lorsque le potentiel diminue, la vitesse de réduction de A augmente, d'où l'accroissement du courant cathodique. Si la vitesse de disparition de A devient trop grande, alors la concentration à l'électrode s'annule (figure 5B). A partir de ce moment, seul intervient le courant de diffusion qui varie en  $1/(\pi Dt)^{1/2}$  en supposant la diffusion linéaire. Il s'ensuit alors une décroissance du courant cathodique avec le temps et donc avec le potentiel.



**Figure 5 : (A) courbe intensité-potentiel ; (B) profil de concentration de A et  $A^{\bullet-}$  pour des potentiels inférieurs à  $E_p$**

A un potentiel  $E$  plus négatif que le potentiel de pic, on peut inverser le sens de balayage des potentiels. On observe ainsi un courant anodique et la courbe  $I = f(E)$  correspondant à l'oxydation de  $A^{\bullet-}$  en A possède la même allure que la courbe aller dans le cas de systèmes réversibles (figure 6). L'ensemble de cette technique est appelée voltammétrie cyclique.



**Figure 6 : allure générale d'une courbe intensité-potential de voltammétrie cyclique et ses grandeurs caractéristiques**

**$I_{pa}$  : courant de pic anodique (A)**  
 **$I_{pc}$  : courant de pic cathodique (A)**  
 **$E_{pa}$  : potentiel de pic anodique (V)**  
 **$E_{pc}$  : potentiel de pic cathodique (V)**

Dans le cas d'un transfert rapide (système réversible), l'intensité du pic est donnée par l'expression :

$$I_p = -2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot S \cdot D_A^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_A$$

$E_{pc} = E^0 - 0,029/n$  en V à 25°C

$E_{pa} = E^0 + 0,029/n$  en V à 25°C

$\Delta E_p = 0,058/n$

$D_A$  : coefficient de diffusion de l'espèce A (cm<sup>2</sup>/s)

$C_A$  : concentration de A (mol/cm<sup>3</sup>)

$v$  : vitesse de balayage du potentiel (V/s)

$S$  : surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>)

$n$  : nombre d'électrons par molécule oxydée ou réduite

L'étude des variations du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage ( $\log(I) = f(\log(v))$ ) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si la pente de la droite  $\log(I) = f(\log(v))$  est égale à 0.5, alors la réaction est un transfert de charge contrôlé par la diffusion (notamment le cas des espèces en solution).

- Si la pente de la droite  $\log(I) = f(\log(v))$  est égale à 1, alors le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption à la surface de l'électrode de travail.

La voltammétrie cyclique peut être utilisée pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, de savoir lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique et enfin de déterminer certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion ou la surface spécifique du matériau conducteur.

### I.7.3. La coulométrie à potentiel contrôlé (CPC)

La coulométrie à potentiel contrôlé est une méthode électrochimique qui permet d'évaluer la quantité de courant échangée entre l'électrode de travail et un substrat donné pour une valeur de potentiel fixée.. La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100%. Quand cette condition est remplie, on peut, après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, trouver la quantité de substance  $Q_T$ . La quantité d'électricité mise en jeu dans une électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_T = Q_M + Q_R$$

$Q_M$  : quantité d'électricité dépensée par la molécule

$Q_R$  : quantité d'électricité résiduelle

La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité Q mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique. Dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée est liée à la quantité d'électricité mise en jeu dans les lois de Faraday :

$$n = \frac{Q}{n_e F}$$

Q : quantité d'électricité mise en jeu (C)

n : quantité de matière de l'espèce à doser (mol)

$n_e$  : nombres d'électrons mis en jeu

F : constante de Faraday (96 485 C/mol)



La mesure de Q permet donc d'atteindre :

- Le nombre d'électrons échangés ( $n_e$ ) en opérant sur une masse connue de substrat.
- La masse du substrat si le nombre d'électrons échangés est connu.

#### I.7.4. Electro-catalyse

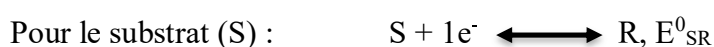
Avant tout, il est important de distinguer l'électro-catalyse de la simple catalyse. En effet, en catalyse, le catalyseur est dissout en solution alors qu'en électro-catalyse, celui-ci est déposé à l'électrode. L'électro-catalyse peut être définie comme étant l'accélération d'une réaction d'électrode par une substance adsorbée qui n'est pas consommée. Elle se caractérise par l'abaissement de l'énergie d'activation des réactions électrochimiques et par les propriétés du système à la surface de l'électrode.

L'électro-catalyse est considérée comme une catalyse hétérogène puisqu'au moins une étape de la réaction électrochimique se passe à l'interface électrode – solution. On attend d'un électro-catalyseur une augmentation de la densité de courant pour une surtension faible donnée et une forte activité pour la réaction considérée. Une activité catalytique importante est observée si le catalyseur possède une grande surface active accessible. L'électro-catalyse désigne aussi parfois le résultat d'un échange d'électrons en solution entre l'élément catalytique et le substrat en solution avec régénération du catalyseur en fin de réaction.

- Mécanisme

De manière générale, le gain ou la perte d'électrons par une molécule s'effectue par une succession de différentes étapes réactionnelles élémentaires électrochimiques ou chimiques. L'étude théorique de phénomènes catalytiques repose sur l'adoption de tels schémas réactionnels simplifiés. En électrochimie moléculaire, les réductions électrochimiques peuvent se résumer par les schémas réactionnels suivants :

Un électro-catalyseur réduit (D) réagit avec un ou plusieurs substrats (S) pour donner un intermédiaire (R), qui donne le produit de réaction (P) tout en régénérant le catalyseur. En électrochimie, les réductions peuvent se résumer par les schémas suivants :



L'effet catalytique traduit donc l'interaction entre le substrat et le catalyseur réduit avec régénération de ce dernier.

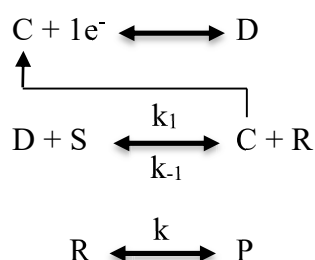


Pour que cette réaction soit thermodynamiquement possible (de la gauche vers la droite), l'enthalpie libre standard de la réaction doit être négative. Cette condition s'exprime par l'inéquation :

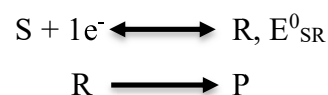
$$E_{PQ}^0 < E_{SR}^0, \text{ où } E_{SR}^0 \text{ est le potentiel standard du couple S/R.}$$

La réaction globale peut se traduire par une succession de deux réactions élémentaires : la première repose sur la possibilité d'existence de transferts électroniques en solution et la seconde sur la formation de composés d'addition.

1)



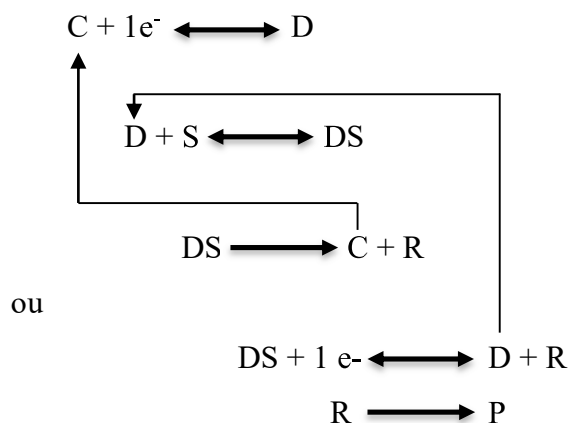
2)



Avec  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k$  les vitesses de réactions respectives

Dans ces réactions, le catalyseur joue le rôle d'un relais d'électrons entre l'électrode et la solution où il échange un électron avec un substrat au cours d'une réaction directe d'oxydoréduction. Ce type de catalyse est appelée catalyse redox.

Le second schéma réactionnel peut être représenté comme ci-dessous :



La forme réduite du catalyseur (D) forme avec le substrat un intermédiaire réactionnel (DS) qui, étant relativement instable, se décompose après avoir été réduit à l'électrode ou en solution, en régénérant la forme oxydée (C) du catalyseur. Quant à la réduction du substrat, elle s'effectue selon le mécanisme électrochimique-chimique. Une catalyse de ce type est qualifiée de catalyse chimique.

- Avantages de la méthode

L'électro-catalyse permet d'obtenir une forte activité, une économie de catalyseur et d'éviter les problèmes de séparation entre le catalyseur et le produit de réaction. Le caractère 3D du dépôt à l'électrode permet d'avoir une grande surface active et d'augmenter la cinétique de réaction. Le défi majeur de l'électro-catalyse est de trouver des systèmes qui permettent de faire des transferts d'électrons et de protons multiples tout en conservant leur efficacité.

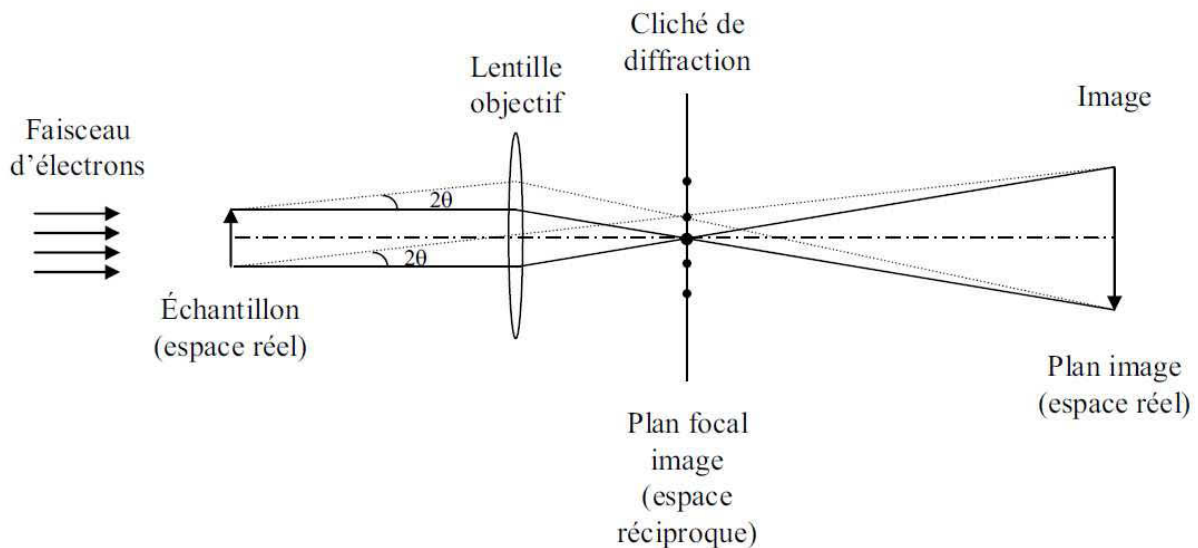
## **I.8. Microscopie électronique en transmission**

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet la caractérisation à l'échelle atomique des structures, compositions chimiques, propriétés optiques, électriques et magnétiques d'échantillons solides. Une multitude d'information peuvent être obtenues comme la structure des défauts, les déformations cristallines, la chimie des interfaces, la cartographie des orbitales,... Les échantillons étudiés doivent être amincis afin d'être transparents aux électrons. L'analyse TEM est donc destructive.

Les électrons sont émis par le canon constitué d'un filament et de différents éléments d'extraction. Les électrons sont ensuite accélérés sous une très forte tension (centaines de keV) afin d'augmenter considérablement leurs vitesses. La possibilité de réaliser un microscope avec des électrons, c'est à dire de produire des images agrandies d'objets, résulte de plusieurs propriétés (figure 7) :

- la nature ondulatoire des électrons. Un faisceau d'électrons équivaut au rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = h/mv$  où  $m$  et  $v$  sont respectivement la masse et la vitesse de l'électron, fonctions de la tension d'accélération  $V$ .
- l'existence de lentilles adaptées à ce type de rayonnement. Il est possible de focaliser un faisceau parallèle d'électrons monocinétiques à l'aide de lentilles magnétiques.

- l'existence de système de vide performant permettant aux électrons de se propager librement à l'intérieur de la colonne.
- l'existence de système d'acquisition des images électroniques grâce à des plaques photographiques ou des caméras CCD.



**Figure 7 : Trajet optique des électrons montrant les principes du processus d'imagerie du TEM.**

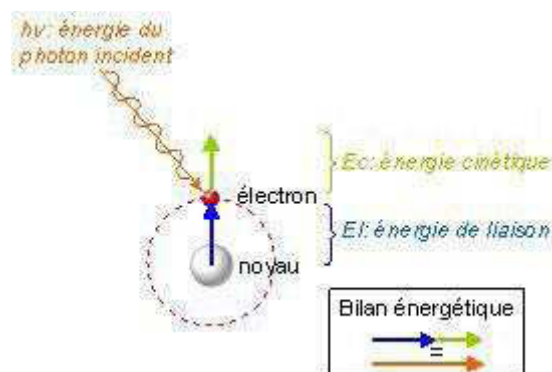
Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, différents phénomènes physiques peuvent se produire menant à différents signaux récupérables par l'utilisateur. Chaque signal porte une information propre (structurale, chimique, magnétique, etc. ...).

## I.9. Spectroscopie photoélectronique X

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données ainsi que le(s) état(s) d'oxydation de chaque élément. Cette technique d'analyse est non destructive.

L'interaction de photons d'une source X avec la matière rend instables les atomes qui la composent. Cet apport d'énergie, pour peu qu'il soit suffisant, permet aux électrons qui

gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique  $E_c$ . Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. La relation  $E_l = h\nu - E_c$  permet de déterminer l'énergie de liaison  $E_l$  des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent (Figure 8).



**Figure 8 : Bilan énergétique pour l'XPS**

Les analyses XPS sont effectuées avec un Axis-165 de Kratos Analytical équipé d'une anode en aluminium (Al  $K_\alpha$  : 1486.6 eV). Les mesures sont faites à température ambiante et la pression de fonctionnement est inférieure à  $10^{-9}$  Torr. Les différentes énergies de liaison sont référencées par rapport à celle du carbone 1s (248.9 eV). Le traitement des spectres est effectué avec le logiciel CasaXPS (version 2.3.12). Les concentrations atomiques relatives sont déterminées à partir de l'aire des pics, en considérant le dépôt comme un film homogène, et d'un facteur de sensibilité selon l'équation ci-dessous, où  $A_i$  est l'aire du pic de l'élément  $i$  et  $s_i$  le facteur de sensibilité de cet élément.

$$at. \% = \frac{\left(\frac{A_i}{s_i}\right)}{\sum \left(\frac{A_i}{s_i}\right)}$$

## II. Caractérisations physico-chimiques des POMs étudiés

### II.1. Famille Dawson phosphotungstates

#### II.1.1. Propriétés électrochimiques

**Tableau 1 : Potentiels des pics de réduction,  $E_{pc}$ , d'oxydation,  $E_{pa}$ , et potentiels apparent,  $E^{0'}$ , pour tous les processus redox de  $\alpha_2$ -[P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Mo<sup>VI</sup>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup> dans 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de pH 0.5 à 3.**

$\alpha_2$ -[P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo <sup>VI</sup> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup>						
V vs. SCE	pH					Mo/W
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	
$E_{pc1}$	0.212	0.220	0.216	0.212	0.216	<b>Mo</b>
$E_{pa1}$	0.282	0.286	0.290	0.294	0.288	
$E^{0'}_1$	0.247	0.253	0.253	0.253	0.252	
$E_{pc2}$	-0.166	-0.192	-0.198	-0.206	-0.206	<b>W</b>
$E_{pa2}$	-0.100	-0.120	-0.132	-0.140	-0.138	
$E^{0'}_2$	-0.133	-0.156	-0.165	-0.173	-0.172	
$E_{pc3}$	-0.332	-0.366	-0.392	-0.426	-0.494	<b>W</b>
$E_{pa3}$	-0.288	-0.318	-0.342	-0.374	-0.422	
$E^{0'}_3$	-0.310	-0.342	-0.367	-0.400	-0.458	
$E_{pc4}$	-0.524	-0.516	-0.604	-0.652	-0.730	<b>W</b>
$E_{pa4}$	-0.414	-0.460	-0.494	-0.532	-0.610	
$E^{0'}_4$	-0.469	-0.488	-0.549	-0.592	-0.670	
$E_{pc5}$	-0.588	-0.630	-0.666	-0.712	-0.802	<b>W</b>
$E_{pa5}$	-0.468	-0.504	-0.544	-0.588	-0.684	
$E^{0'}_5$	-0.528	-0.567	-0.605	-0.650	-0.743	
$E_{pc6}$	-0.706	-0.736	-0.766	-0.802	-	<b>W</b>
$E_{pa6}$	-0.610	-0.658	-0.698	-0.748	-	
$E^{0'}_6$	-0.658	-0.697	-0.732	-0.775	-	

**Tableau 2 : Potentiels des pics de réduction,  $E_{pc}$ , d'oxydation,  $E_{pa}$ , et potentiels apparent,  $E^0$ , pour tous les processus redox de  $\alpha$ -[P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub><sup>VI</sup>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup> dans 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de pH 0.5 à 3.**

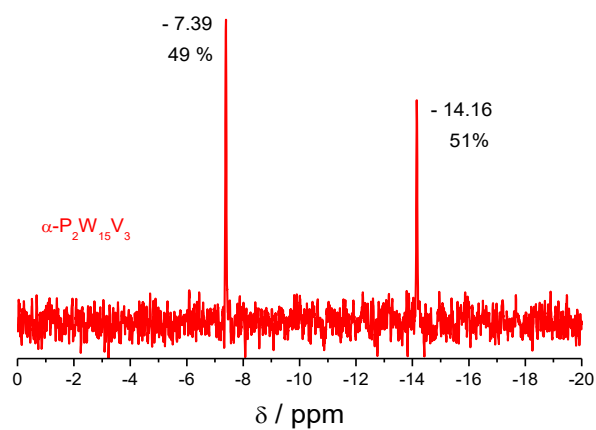
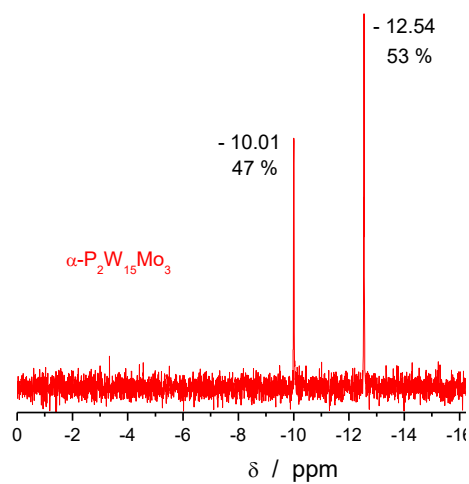
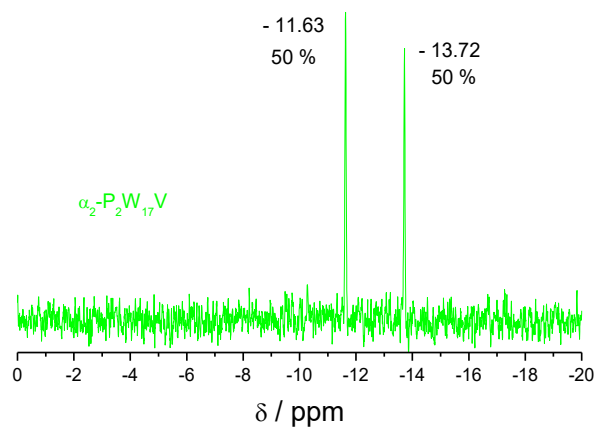
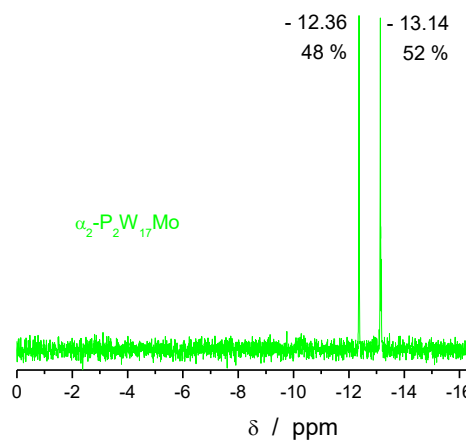
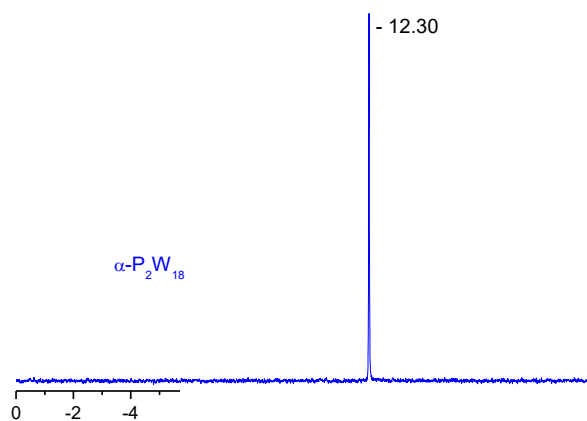
$\alpha$ -[P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> <sup>VI</sup> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup>						
V vs. SCE	pH					Mo/W
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	
$E_{pc1}$	0.242	0.240	0.242	0.250	0.252	<b>Mo</b>
$E_{pa1}$	0.296	0.304	0.324	0.322	0.322	
$E^0_1$	0.269	0.272	0.283	0.286	0.287	
$E_{pc2}$	0.166	0.128	0.104	0.076	0.050	<b>Mo</b>
$E_{pa2}$	0.212	0.198	0.162	0.136	0.114	
$E^0_2$	0.189	0.163	0.133	0.106	0.082	
$E_{pc3}$	-0.122	-0.150	-0.170	-0.196	-0.244	<b>Mo</b>
$E_{pa3}$	-0.052	-0.092	-0.112	-0.136	-0.180	
$E^0_3$	-0.089	-0.121	-0.141	-0.166	-0.212	
$E_{pc4}$	-0.308	-0.348	-0.376	-0.428	-0.504	<b>W</b>
$E_{pa4}$	-0.292	-0.336	-0.364	-0.394	-0.434	
$E^0_4$	-0.300	-0.342	-0.370	-0.411	-0.469	
$E_{pc5}$	-0.386	-0.438	-0.480	-0.524	-0.624	<b>W</b>
$E_{pa5}$	-0.398	-0.434	-0.470	-0.518	-0.546	
$E^0_5$	-0.392	-0.436	-0.475	-0.521	-0.585	
$E_{pc6}$	-0.620	-0.640	-0.664	-0.720	-0.806	<b>W</b>
$E_{pa6}$	-0.576	-0.578	-0.638	-0.664	-0.752	
$E^0_6$	-0.598	-0.609	-0.651	-0.692	-0.779	

**Tableau 3 : Potentiels des pics de réduction,  $E_{pc}$ , d'oxydation,  $E_{pa}$ , et potentiels apparent,  $E^0$ , pour tous les processus redox de  $\alpha$ -[P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>Mo<sub>6</sub><sup>VI</sup>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup> dans 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de pH 0.5 à 3.**

$\alpha$ -[P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> <sup>VI</sup> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup>						
V vs. SCE	pH					Mo/W
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	
$E_{pc1}$	0.478	0.460	0.454	0.436	0.432	<b>Mo</b>
$E_{pa1}$	0.522	0.506	0.500	0.492	0.498	
$E^0_1$	0.500	0.483	0.477	0.464	0.465	
$E_{pc2}$	-0.100	-0.132	-0.150	-0.168*	-0.221*	<b>Mo</b>
$E_{pa2}$	-0.036	-0.064	-0.084	-0.112	-0.160	
$E^0_2$	-0.068	-0.098	-0.117	-0.140	-0.191	
$E_{pc3}$	-0.182	-0.226	-0.256	-0.298	-0.370	<b>Mo</b>
$E_{pa3}$	-0.148	-0.192	-0.222	-0.266	-0.314	
$E^0_3$	-0.165	-0.209	-0.239	-0.282	-0.342	
$E_{pc4}$	-0.440	-0.494	-0.528	-0.580	-0.670	<b>W</b>
$E_{pa4}$	-0.364	-0.406	-0.440	-0.484	-0.548	
$E^0_4$	-0.402	-0.450	-0.484	-0.532	-0.609	
$E_{pc5}$	-0.560	-0.616	-0.656	-0.722	-0.808	<b>W</b>
$E_{pa5}$	-0.488	-0.542	-0.582	-0.628	-0.738	
$E^0_5$	-0.524	-0.579	-0.619	-0.675	-0.773	



1



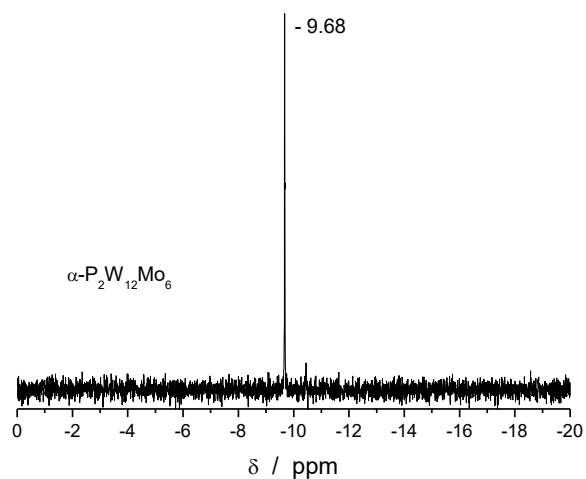


Figure 9 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des différents POMs étudiés de la famille Dawson

### II.1.3. Spectroscopie UV-visible

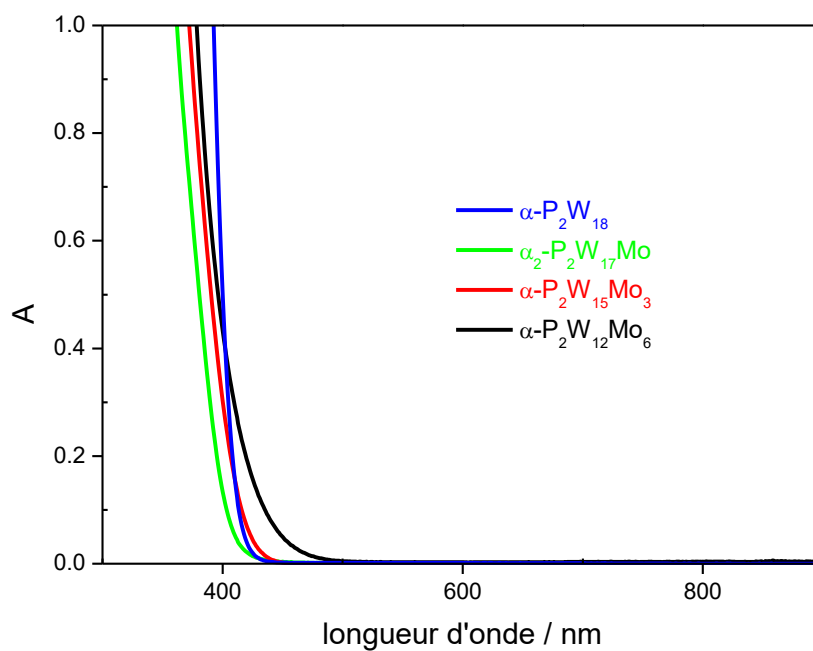


Figure 10 : Spectres UV-visible de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  et des dérivés molybdiques ;  
[POM] =  $2.10^{-3}$  M dans 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pH = 0.3

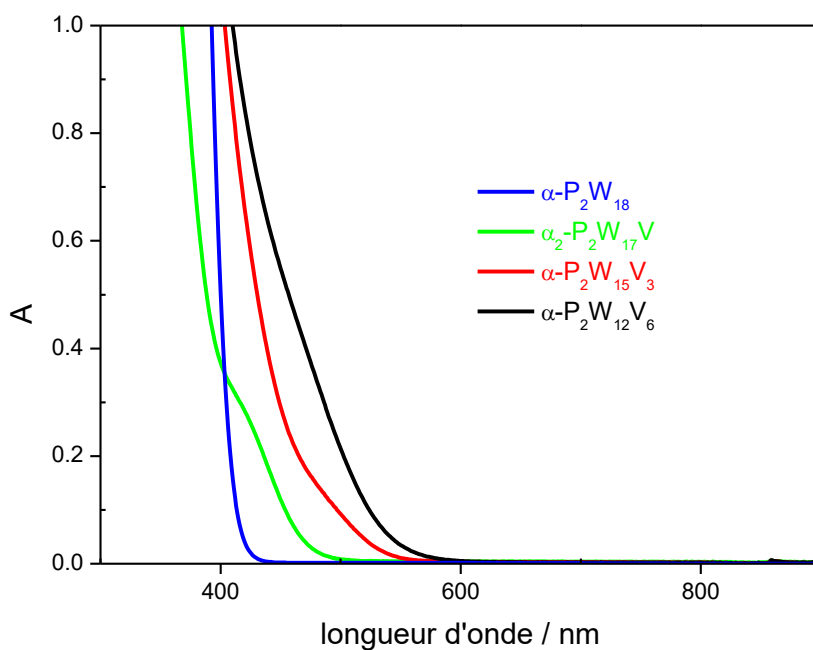


Figure 11 : Spectres UV-visible de  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  et des dérivés vanadiques ;  
[POM] =  $2.10^{-3}$  M dans 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pH = 0.3

#### II.1.4. Spectroscopie infrarouge

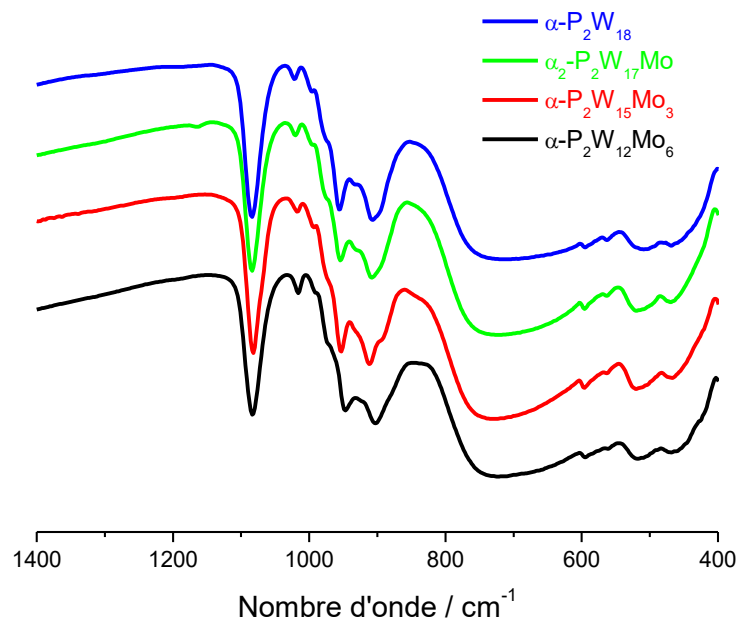
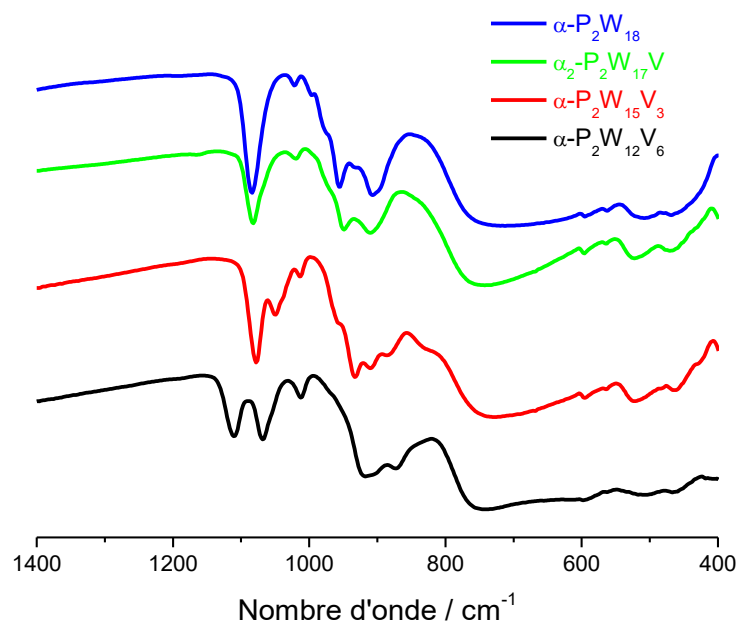


Figure 12 : Comparaison des spectres IR entre  $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$  et les dérivés molybdiques

Figure 13 : Comparaison des spectres IR entre  $\alpha$ - $P_2W_{18}$  et les dérivés vanadiquesTableau 4 : Principales bandes IR caractéristiques de  $\alpha$ - $P_2W_{18}$  et des dérivés substitués

Composé	bandes IR (cm <sup>-1</sup> )
$\alpha$ - $P_2W_{18}$	1084(s) ; 1022(w) ; 956(s) ; 907(s) ; 713(vs) ; 595(w) ; 563(vw) ; 508(w) ; 468(vw)
$\alpha_2$ - $P_2W_{17}Mo$	1083(s) ; 1020(w) ; 953(s) ; 907(s) ; 719(vs) ; 595(w) ; 563(vw) ; 520(w) ; 468(vw)
$\alpha$ - $P_2W_{15}Mo_3$	1082(s) ; 1018(w) ; 953(s) ; 911(s) ; 728(vs) ; 596(w) ; 561(vw) ; 520(w) ; 467(vw)
$\alpha$ - $P_2W_{12}Mo_6$	1083(s) ; 1016(w) ; 947(s) ; 903(s) ; 723(vs) ; 595(w) ; 561(vw) ; 517(w) ; 468(vw)
$\alpha_2$ - $P_2W_{17}V$	1082(s) ; 1020(w) ; 949(s) ; 910(s) ; 743(vs) ; 596(w) ; 564(vw) ; 522(w) ; 471(vw)
$\alpha$ - $P_2W_{15}V_3$	1078(s) ; 1050(m) ; 1013(w) ; 932(s) ; 910(m) ; 886(w) ; 727(vs) ; 595(w) ; 563(vw) ; 523(w) ; 466(vw)
$\alpha$ - $P_2W_{12}V_6$	1110(s) ; 1068(s) ; 1012(w) ; 917(s) ; 873(m) ; 744(vs) ; 598(w) ; 562(vw) ; 509(w) ; 467(vw)

vs : very strong ; s : strong ; m : medium ; w : weak ; vw : very weak

## II.2. Famille Keggin silicotungstates

### II.2.1. Spectroscopie UV-visible

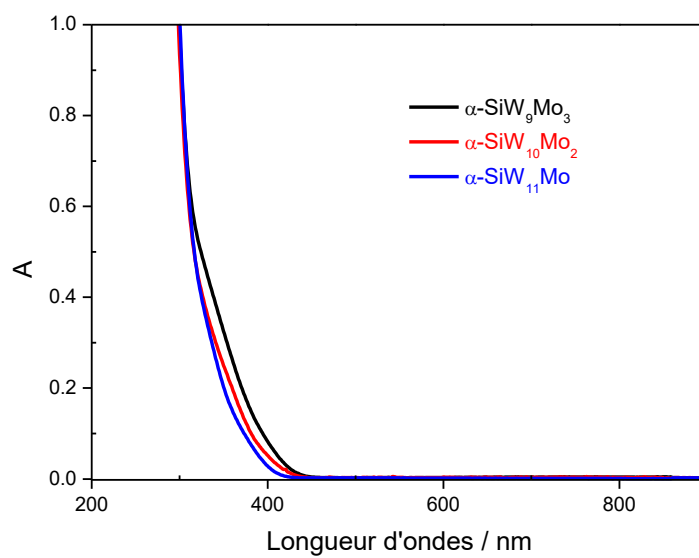


Figure 14 : Spectres UV-visible de  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ ,  $\alpha\text{-SiW}_{10}\text{Mo}_2$  et  $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Mo}_2$  ;  
[POM] =  $10^{-4}$  M dans 0.5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pH = 1.0

## II.2.2. Spectroscopie infrarouge

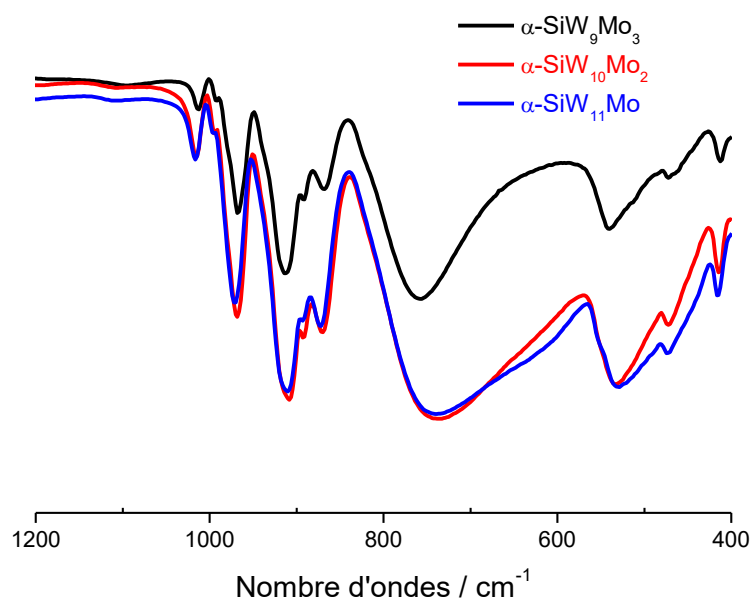


Figure 15 : Spectres infrarouge de  $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub>,  $\alpha$ -SiW<sub>10</sub>Mo<sub>2</sub> et  $\alpha$ -SiW<sub>11</sub>Mo

Tableau 5 : Principales bandes IR caractéristiques des dérivés molybdiques silicotungstates

Composé	bandes IR (cm <sup>-1</sup> )
$\alpha$ -SiW <sub>11</sub> Mo	1016(w) ; 995(vw) ; 971(m) ; 910(s) ; 893(vw) ; 873(m) ; 739(vs) ; 529(m) ; 477(vw) ; 416(vw)
$\alpha$ -SiW <sub>10</sub> Mo <sub>2</sub>	1016(w) ; 995(vw) ; 968(m) ; 908(s) ; 893(vw) ; 870(m) ; 737(vs) ; 532(m) ; 472(vw) ; 415(vw)
$\alpha$ -SiW <sub>9</sub> Mo <sub>3</sub>	1013(w) ; 992(vw) ; 967(m) ; 913(s) ; 891(vw) ; 868(m) ; 758(vs) ; 541(m) ; 472(vw) ; 412(vw)

vs : very strong ; s : strong ; m : medium ; w : weak ; vw : very weak

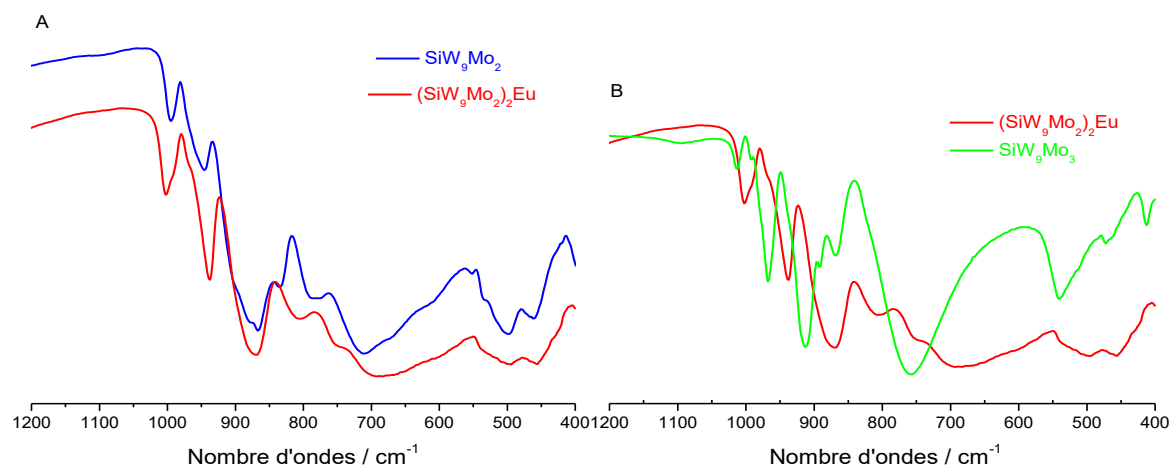


Figure 16 : Comparaisons des spectres IR entre : (A)  $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$  et  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2$  ;  
(B)  $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$  et  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$

### II.2.3. Voltammétrie cyclique

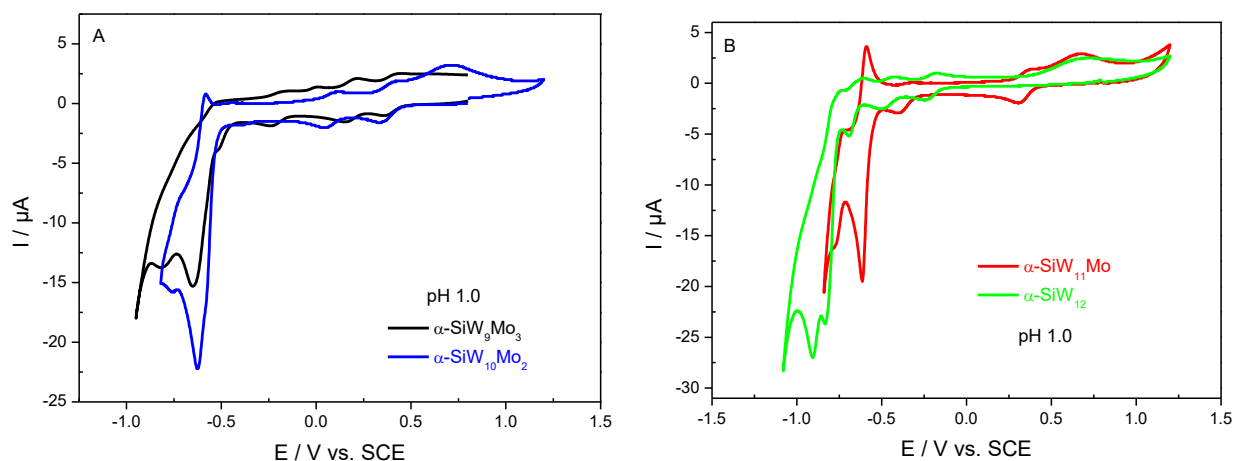


Figure 17 : voltamogrammes cycliques à pH 1.0 montrant les vagues irréversibles multi-  
électroniques de (A)  $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$  et  $\alpha\text{-SiW}_{10}\text{Mo}_2$  ; (B)  $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Mo}$  et  $\alpha\text{-SiW}_{12}$  ;  
pH 1.0 = 0.5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $10 \text{ mV.s}^{-1}$

**Figure 18 : (A) Voltammogrammes cycliques de  $\text{SiW}_9\text{Mo}_3$  seul dans une solution saturée en argon, en  $\text{O}_2$  et en présence de 0.25 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  à pH 3.0. (B) Voltammogrammes cycliques de  $\text{Eu}(\text{SiW}_9\text{Mo}_2)_2$  et de  $\text{SiW}_9\text{Mo}_3$  dans une solution saturée en  $\text{O}_2$  à pH 3.0 ; pH 3.0 : 0.5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ; vitesse de balayage  $2 \text{ mV.s}^{-1}$  ; concentration en POM  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$  ; électrode de travail EPG**

#### II.2.4. Données cristallographiques du dimère à l'euprium

	<b><math>(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}</math></b>
Formule	$\text{EuK}_{13}\text{Mo}_4\text{O}_{78}\text{Si}_2\text{W}_{18} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P-1$
$a / \text{\AA}$	12.2447(10)
$b / \text{\AA}$	12.7803(10)
$c / \text{\AA}$	33.762(3)
$\alpha / ^\circ$	83.799(2)
$\beta / ^\circ$	85.106(2)
$\gamma / ^\circ$	66.214(2)
$V / \text{\AA}^3$	4801.4(6)
$Z$	2
$R_1 (I > 2\theta)$	0.0720
$wR_2 (I > 2\theta)$	0.1786
$R_{\text{int}}$	0.0560



### II.2.5. Spectroscopie RMN

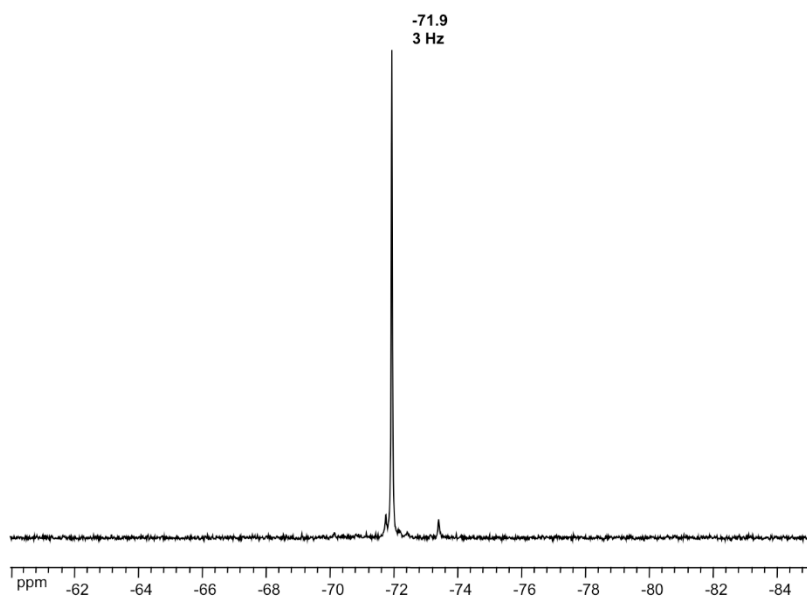


Figure 19 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  du dimère europium

## II.3. Résultats complémentaires pour les expériences d'irradiation et synthèses de nanoparticules

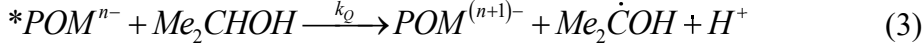
### II.3.1. Spectres UV – visible issus des irradiations pour l'étude cinétique

**Figure 20 : Spectres UV – visible obtenus lors des expériences d’irradiation de  $P_2W_{15}Mo_3$  pour différentes concentration d’isopropanol**

**Figure 21 : Spectres UV – visible obtenus lors des expériences d’irradiation de  $P_2W_{15}V_3$  pour différentes concentration d’isopropanol**

### II.3.2. Etude cinétique de la réaction photochimique POM/Isopropanol

Le mécanisme considéré est celui proposé par T. Yamase.<sup>6,7</sup>



Loi de vitesse. La réaction 3 a été déterminée comme étant l'étape cinétiquement déterminante.

$$R = k_Q [Me_2CHOH] [*POM^{n-}]$$

AEQS sur  $*POM^{n-}$

$$k_0 [POM^{n-}] - k_{-1} [*POM^{n-}] - k_Q [Me_2CHOH] [*POM^{n-}] = 0$$

$$k_0 [POM^{n-}] - \{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\} [*POM^{n-}] = 0$$

$$[*POM^{n-}] = \frac{k_0 [POM^{n-}]}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}}$$

$$\text{Ainsi } R = \frac{k_Q [Me_2CHOH] k_0 [POM^{n-}]}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}}$$

$$\text{Si on pose } I_0 = k_0 [POM^{n-}] \text{ alors } R = \frac{k_Q [Me_2CHOH] I_0}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}}$$

$$\text{Quand } k_{-1} \ll k_Q [Me_2CHOH] \text{ alors } R = \frac{k_Q [Me_2CHOH] I_0}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}} = \frac{I_0}{\left\{ \frac{k_{-1}}{k_Q [Me_2CHOH]} + 1 \right\}} \approx I_0$$

Si on pose la conservation de la matière :

$$C^o = [POM^{n-}] + [POM^{(n+1)-}]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[POM^{(n+1)-}]}{dt} &= \frac{k_Q [Me_2CHOH] k_0 (C^0 - [POM^{(n+1)-}])}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}} \\ &= \frac{k_Q [Me_2CHOH] k_0 C^0}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}} - \frac{k_Q [Me_2CHOH] k_0 [POM^{(n+1)-}]}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}} \end{aligned}$$

Posons pour simplifier les écritures :

$$a = -\frac{k_Q [Me_2CHOH] k_0}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}} \text{ et } b = \frac{k_Q [Me_2CHOH] k_0 C^0}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}}$$

Ainsi  $\frac{d[POM^{(n+1)-}]}{dt} = a[POM^{(n+1)-}] + b$  qui représente une équation différentielle du 1er

ordre à second membre tel que  $y' = ay + b$  qui a pour solution  $y = Ke^{ax} - \frac{b}{a}$

$$\text{Alors } [POM^{(n+1)-}] = Ke^{at} - \frac{b}{a} = Ke^{-\frac{k_Q [Me_2CHOH] k_0}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}} t} + C^0$$

A  $t = 0 \Rightarrow [POM^{(n+1)-}] = 0$  ainsi,  $K = -C^0$  et

$$[POM^{(n+1)-}] = -C^0 e^{-\frac{k_Q [Me_2CHOH] k_0}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}} t} + C^0 = C^0 \left( 1 - e^{-\frac{k_Q [Me_2CHOH] k_0}{\{k_{-1} + k_Q [Me_2CHOH]\}} t} \right) = C^0 (1 - e^{-Bt})$$

### II.3.3. Synthèses de nanoparticules de palladium par irradiation

**Figure 22 : Spectres UV – visible du sel de palladium  $K_2PdCl_4$  en solution dans de l'eau distillée et dans le sulfate de sodium 0.5 M, pH 3.0. Concentration en  $Pd^{2+}$  : 0.1 mM Inset : zoom entre 0 et 0.1 d'absorbance.**

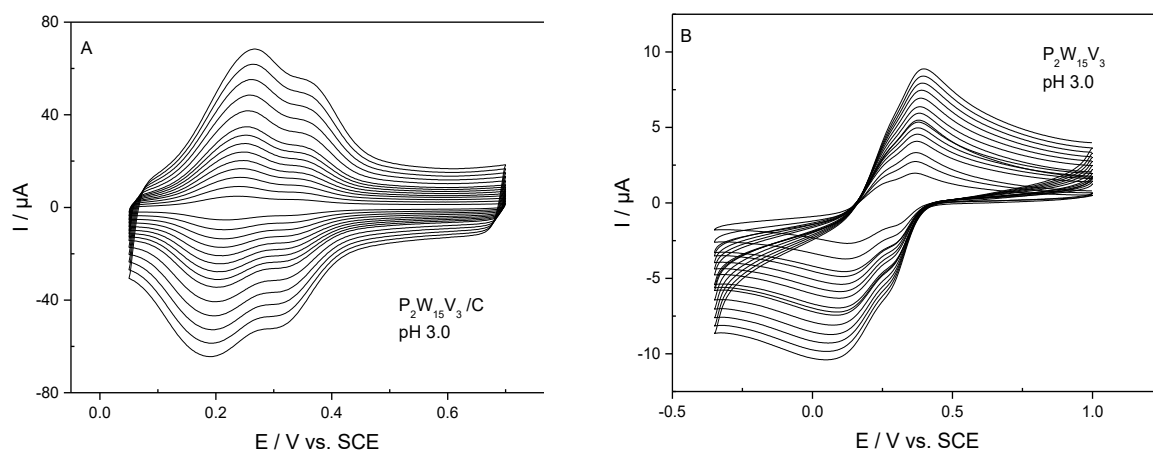
*II.3.3.a. Influence de  $\gamma$  sur les spectres UV – visible*

**Figure 23 : Spectres UV – visible obtenus lors des synthèses de palladium par irradiation d'un mélange  $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3/\text{Pd}^{2+}$  pour différentes valeurs de  $\gamma$**

**Figure 24 : Spectres UV – visible obtenus lors des synthèses de palladium par irradiation d'un mélange  $P_2W_{15}V_3/Pd^{2+}$  pour différentes valeurs de  $\gamma$**

#### **II.4. Voltammétrie cyclique des POMs à l'état solide**

**Figure 25 : Voltammogrammes cycliques de  $P_2W_{15}Mo_3$  (A) à l'état solide et (B) en solution ; étude en fonction de la vitesse de balayage pour les vagues du molybdène à pH 3.0 ; pH 3.0 : 0.5 M  $Na_2SO_4 + H_2SO_4$**



**Figure 26 : Comparaison des voltammogrammes cycliques de  $P_2W_{15}V_3$  (A) à l'état solide et (B) en solution ; étude en fonction de la vitesse de balayage pour les vagues du molybdène à pH 3.0 ; pH 3.0 : 0.5 M  $Na_2SO_4 + H_2SO_4$**

**Figure 27 : Voltammogrammes cycliques à l'état solide de (A)  $P_2W_{15}V_3$  et (B)  $P_2W_{15}V_3$  à pH 0.3 jusqu'aux potentiels de vagues de réduction des centres tungstiques ; pH 0.3 : 0.5 M  $H_2SO_4$  ; vitesse de balayage  $50 \text{ mV.s}^{-1}$**

**Figure 28 : Voltammogrammes cycliques à l'état solide de (A)  $P_2W_{15}V_3$  et (B)  $P_2W_{15}V_3$  à pH 3.0 jusqu'aux potentiels de vagues de réduction des centres tungstiques ; pH 3.0 : 0.5 M  $Na_2SO_4 + H_2SO_4$  ; vitesse de balayage  $50 \text{ mV.s}^{-1}$**



## Références Bibliographiques

---

- (1) Sheldrick, G. M. SADABS; program for scaling and correction of area detector data, University of Göttingen, Germany, 1997.
- (2) Blessing, R. H. *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 33–38.
- (3) Sheldrick, G. M. SHELX-TL version 5.03, Software Package for the Crystal Structure Determination, Siemens Analytical X-ray Instrument Division: Madison, WI USA, 1994.
- (4) Van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 194–201.
- (5) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*; Masson.; 1983.
- (6) Yamase, T.; Sasaki, R.; Ikawa, T. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1981**, 628–634.
- (7) Yamase, T. *Polyhedron* **1986**, *5*, 79–86.

## Liste des illustrations et des tableaux

---

Figure 1 : Présentation d'une courbe ATG de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$ .....	A.6
Figure 2 : Schéma du montage pour les expériences d'irradiation.....	A.8
Figure 3 : Schéma du montage à trois électrodes ; E.T. : électrode de travail ; C.E. : contre- électrode ; Réf. : électrode de référence .....	A.9
Figure 4 : Schéma d'une électrode de carbone vitreux .....	A.10
Figure 5 : (A) courbe intensité-potentiel ; (B) profil de concentration de A et A $\cdot$ pour des potentiels inférieurs à $E_p$ .....	A.11
Figure 6 : allure générale d'une courbe intensité-potentiel de voltammétrie cyclique et ses grandeurs caractéristiques .....	A.12
Figure 7 : Trajet optique des électrons montrant les principes du processus d'imagerie du TEM. .....	A.17
Figure 8 : Bilan énergétique pour l'XPS .....	A.18
Figure 9 : Spectres RMN $^{31}\text{P}$ des différents POMs étudiés de la famille Dawson .....	A.23
Figure 10 : Spectres UV-visible de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ et des dérivés molybdiques ; $[\text{POM}] = 2.10^{-3} \text{ M}$ dans $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ pH = 0.3 .....	A.23
Figure 11 : Spectres UV-visible de $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ et des dérivés vanadiques ; $[\text{POM}] = 2.10^{-3} \text{ M}$ dans $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ pH = 0.3 .....	A.24
Figure 12 : Comparaison des spectres IR entre $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ et les dérivés molybdiques.....	A.24
Figure 13 : Comparaison des spectres IR entre $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ et les dérivés vanadiques .....	A.25
Figure 14 : Spectres UV-visible de $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ , $\alpha\text{-SiW}_{10}\text{Mo}_2$ et $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Mo}_2$ ; $[\text{POM}] = 10^{-4} \text{ M}$ dans $0.5 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ pH = 1.0 .....	A.26
Figure 15 : Spectres infrarouge de $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ , $\alpha\text{-SiW}_{10}\text{Mo}_2$ et $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Mo}_2$ .....	A.27
Figure 16 : Comparaisons des spectres IR entre : (A) $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$ et $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2$ ; (B) $(\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2)_2\text{Eu}$ et $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ .....	A.28
Figure 17 : voltamogrammes cycliques à pH 1.0 montrant les vagues irréversibles multi- électroniques de (A) $\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_3$ et $\alpha\text{-SiW}_{10}\text{Mo}_2$ ; (B) $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Mo}$ et $\alpha\text{-SiW}_{12}$ ; pH 1.0 = $0.5 \text{ M}$ $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; vitesse de balayage $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	A.28
Figure 18 : (A) Voltammogrammes cycliques de $\text{SiW}_9\text{Mo}_3$ seul dans une solution saturée en argon, en $\text{O}_2$ et en présence de $0.25 \text{ M H}_2\text{O}_2$ à pH 3.0. (B) Voltammogrammes cycliques de $\text{Eu}(\text{SiW}_9\text{Mo}_2)_2$ et de $\text{SiW}_9\text{Mo}_3$ dans une solution saturée en $\text{O}_2$ à pH 3.0 ; pH 3.0 : $0.5 \text{ M}$	

Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 2 mV.s <sup>-1</sup> ; concentration en POM 2.5×10 <sup>-4</sup> M ; électrode de travail EPG .....	A.29
Figure 19 : Spectre RMN <sup>29</sup> Si du dimère europium .....	A.30
Figure 20 : Spectres UV – visible obtenus lors des expériences d’irradiation de P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> pour différentes concentration d’isopropanol.....	A.31
Figure 21 : Spectres UV – visible obtenus lors des expériences d’irradiation de P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> pour différentes concentration d’isopropanol.....	A.32
Figure 22 : Spectres UV – visible du sel de palladium K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> en solution dans de l’eau distillée et dans le sulfate de sodium 0.5 M, pH 3.0. Concentration en Pd <sup>2+</sup> : 0.1 mM Inset : zoom entre 0 et 0.1 d’absorbance. ....	A.34
Figure 23 : Spectres UV – visible obtenus lors des synthèses de palladium par irradiation d’un mélange P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> /Pd <sup>2+</sup> pour différentes valeurs de γ.....	A.35
Figure 24 : Spectres UV – visible obtenus lors des synthèses de palladium par irradiation d’un mélange P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> /Pd <sup>2+</sup> pour différentes valeurs de γ .....	A.36
Figure 25 : Voltammogrammes cycliques de P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> (A) à l’état solide et (B) en solution ; étude en fonction de la vitesse de balayage pour les vagues du molybdène à pH 3.0 ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	A.36
Figure 26 : Comparaison des voltammogrammes cycliques de P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> (A) à l’état solide et (B) en solution ; étude en fonction de la vitesse de balayage pour les vagues du molybdène à pH 3.0 ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	A.37
Figure 27 : Voltammogrammes cycliques à l’état solide de (A) P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> et (B) P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> à pH 0.3 jusqu’aux potentiels de vagues de réduction des centres tungstiques ; pH 0.3 : 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	A.37
Figure 28 : Voltammogrammes cycliques à l’état solide de (A) P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> V <sub>3</sub> et (B) P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>3</sub> à pH 3.0 jusqu’aux potentiels de vagues de réduction des centres tungstiques ; pH 3.0 : 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; vitesse de balayage 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	A.37
Tableau 1 : Potentiels des pics de réduction, E <sub>pc</sub> , d’oxydation, E <sub>pa</sub> , et potentiels apparent, E <sup>0</sup> , pour tous les processus redox de α <sub>2</sub> -[P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> Mo <sup>VI</sup> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup> dans 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de pH 0.5 à 3.....	A.19
Tableau 2 : Potentiels des pics de réduction, E <sub>pc</sub> , d’oxydation, E <sub>pa</sub> , et potentiels apparent, E <sup>0</sup> , pour tous les processus redox de α-[P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sup>VI</sup> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup> dans 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de pH 0.5 à 3.....	A.20

## Annexes

Tableau 3 : Potentiels des pics de réduction, $E_{pc}$ , d'oxydation, $E_{pa}$ , et potentiels apparent, $E^0$ , pour tous les processus redox de $\alpha$ -[P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> <sup>VI</sup> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup> dans 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de pH 0.5 à 3.....	A.21
Tableau 4 : Principales bandes IR caractéristiques de $\alpha$ -P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> et des dérivés substitués ..	A.25
Tableau 5 : Principales bandes IR caractéristiques des dérivés molybdiques silicotungstates .....	A.27



## **Résumé / Abstract**

### **Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates : application à l'électro-catalyse.**

Les polyoxométallates (POMs) sont aujourd'hui reconnus pour leurs diverses architectures et applications. Nous nous en sommes ici servis afin de synthétiser des nanoparticules de palladium puisque le POM va jouer à la fois le rôle de réducteur du cation métallique mais aussi de surfactant des nanoparticules.

Après avoir fait, dans un premier temps, l'étude électrochimique d'une série de POMs issus de la même famille, deux d'entre-eux ont été utilisés pour la synthèse de nanoparticules de palladium. D'une taille moyenne comprise entre 15 et 20 nm, ces nanoparticules ont été entièrement caractérisées et se sont avérées stables un intervalle de temps d'au moins un mois. Enfin, divers matériaux hybrides à base de palladium et/ou de cuivre ont été caractérisés par électrochimie à l'état solide et leur pouvoir catalytique vis-à-vis de la réduction des ions nitrate et de l'oxygène a été évalué.

Mots-clés : polyoxométallate, électrochimie, nanoparticules, palladium, photochimie, électro-catalyse, ions nitrate, matériaux hybrides

### **Synthesis and characterization of hybrid metallic nanoparticles based on polyoxometalates: application to electrocatalysis.**

Polyoxometalates (POMs) are known for their high diversification in terms of architectures and applications. POMs are used in this work for the synthesis of palladium nanoparticles since they act both as a reducer of metallic cation and as surfactant of nanoparticles.

At first, we studied the electrochemical properties of several POMs belonging in the same family, then among this family, we chose to use two particular POMs to synthesize palladium nanoparticles. From an average size between 15 and 20 nm, these nanoparticles have been fully characterized and are stable over a month.

Finally, various hybrid materials based on palladium and/or copper have been characterized by electrochemistry in solid state and their catalytic capacity towards the reduction of nitrate ions and dioxygen has been assessed.

Keywords: polyoxometalates, electrochemistry, nanoparticles, palladium, photochemistry, electrocatalysis, nitrate ions, hybrids materials